CHIMIE GÉNÉRALE

TOUT LE COURS EN FICHES

Licence • PACES • CAPES

*Sous la direction d'*Alain Sevin
Directeur de recherche émérite au CNRS

- Françoise Brochard-Wyart
Professeur à l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris)
- Christine Dezarnaud Dandine
Maître de conférences à l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris)
- Sophie Griveau
Maître de conférences à Chimie-ParisTech
- Richard Portier
Professeur émérite à Chimie-ParisTech
- François Volatron
Professeur à l'École supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la ville de Paris (ESPCI ParisTech)

DUNOD

Illustration de couverture : papier indicateur de pH
© Christelle Daubignard



5 rue Laromiguière, 75005 Paris
www.dunod.com
ISBN 978-2-10-074480-0

Table des matières

Chapitre 4 La forme des molécules

Chapitre 5 Thermodynamique

Chapitre 6 Les états de la matière

Chapitre 7 Les équilibres chimiques

Chapitre 8 La cinétique chimique

Chapitre 9 Les méthodes d'analyse

Chapitre 10 La matière molle

Annexes

Avant-propos

Les progrès incessants de la chimie et l'extension constante de ses thèmes d'études à des domaines nouveaux font que, si les concepts restent les mêmes, leurs domaines d'application sont rapidement renouvelés et les frontières avec les autres disciplines s'estompent. Ce sont les bases communes à tous les domaines de la chimie et de la biochimie qui sont exposées dans les fiches qui suivent. Leur regroupement répond à une tradition longuement maintenue dans l'enseignement des sciences de la matière :

- La boîte à outils du chimiste (rappels de mathématiques)
- L'atomistique
- La liaison chimique
- La forme des molécules
- La thermodynamique chimique
- Les états de la matière
- Les équilibres en solution
- La cinétique chimique
- Les méthodes d'analyse

Un dernier chapitre propose une introduction à la « matière molle », domaine d'étude dont les développements et les applications pratiques sont innombrables et en pleine expansion.

Les fiches, à de rares exceptions près justifiées par l'importance du thème traité, sont indépendantes. Toutefois, leur succession au sein d'un chapitre suit une progression didactique allant de l'exposé des notions de base aux applications variées.

Cette nouvelle édition, remaniée et mise à jour, tient compte des remarques et suggestions qui nous avaient été adressées lors de la parution de la première édition en 2012. Sous une présentation nouvelle, nous avons gardé le plan général et la suite logique des fiches. À la demande de nos étudiants, nous avons ajouté de nouveaux QCM et des exercices corrigés supplémentaires. De nouveaux Focus sont également proposés, en relation avec des applications récentes des matières traitées.

La présentation de l'ouvrage est adaptée aux méthodes actuelles de lecture et aux contraintes des étudiants : lecture rapide, nombreux schémas et illustrations, QCM corrigés pour s'auto-évaluer, exercices d'application corrigés, bonus web accessibles sur le site compagnon www.chimie-generale.net.

Ces bonus web, véritables compléments de l'ouvrage regroupent :

- des quiz interactifs par chapitre ;
- des sites web spécialisés ;
- des vidéos documentaires ;
- des schémas supplémentaires.

L'ouvrage s'adresse aux étudiants en Licences (L1, L2, L3) de Sciences de la Matière ou de Sciences de la Vie, à ceux abordant les études de santé (PACES, concours paramédicaux), aux élèves des classes préparatoires et des grandes écoles, ainsi qu'aux candidats aux concours de l'enseignement.

Les ressources numériques mentionnées en début de chapitre sont disponibles en complément en ligne sur le site compagnon de cet ouvrage sur www.chimie-generale.net.

Remerciements

Nous tenons à remercier chaleureusement pour leurs critiques et conseils prodigués au cours de la rédaction de cet ouvrage :

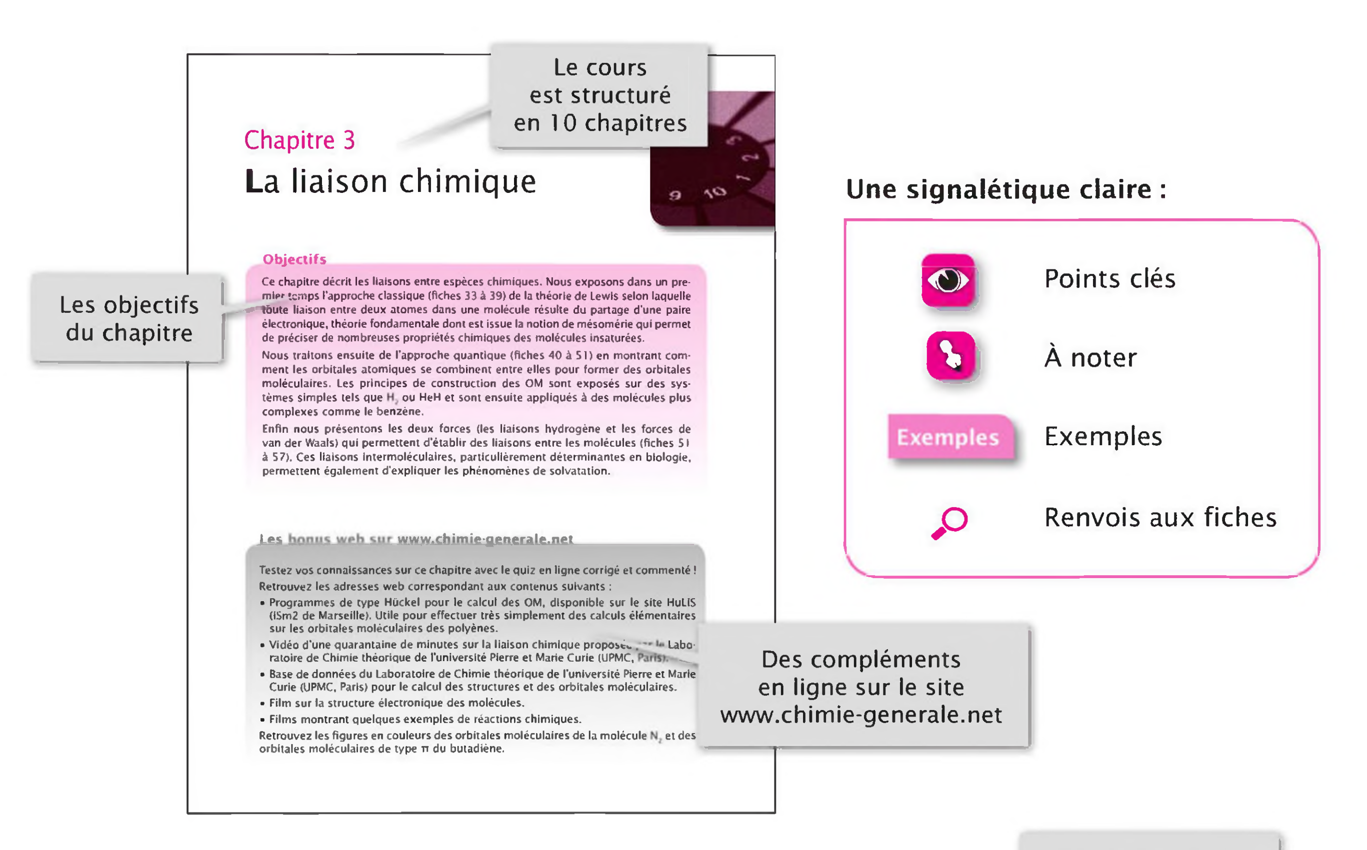
- Xavier Assfeld professeur, université de Nancy ;
- Fethi Bedioui, DR1, CNRS, Chimie-ParisTech ;
- Fabrice Bournel, maître de conférences, université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris) ;
- Jacqueline Bouvier, institut Curie ;
- Sophie Cassaignon, maître de conférences, université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris) ;
- Paul Fleurat-Lessard, professeur, université de Dijon ;
- Stéphane Humbel, professeur, université de saint Jérôme, Marseille ;
- Mathieu Lazerges, maître de conférences, université Paris Descartes ;
- Claude Leforestier, professeur, université de Montpellier ;
- Pierre Nassoy, institut Curie ;
- César Poupaud, professeur à l'ESCOM ;
- Philippe Vermaut, Chimie-ParisTech.

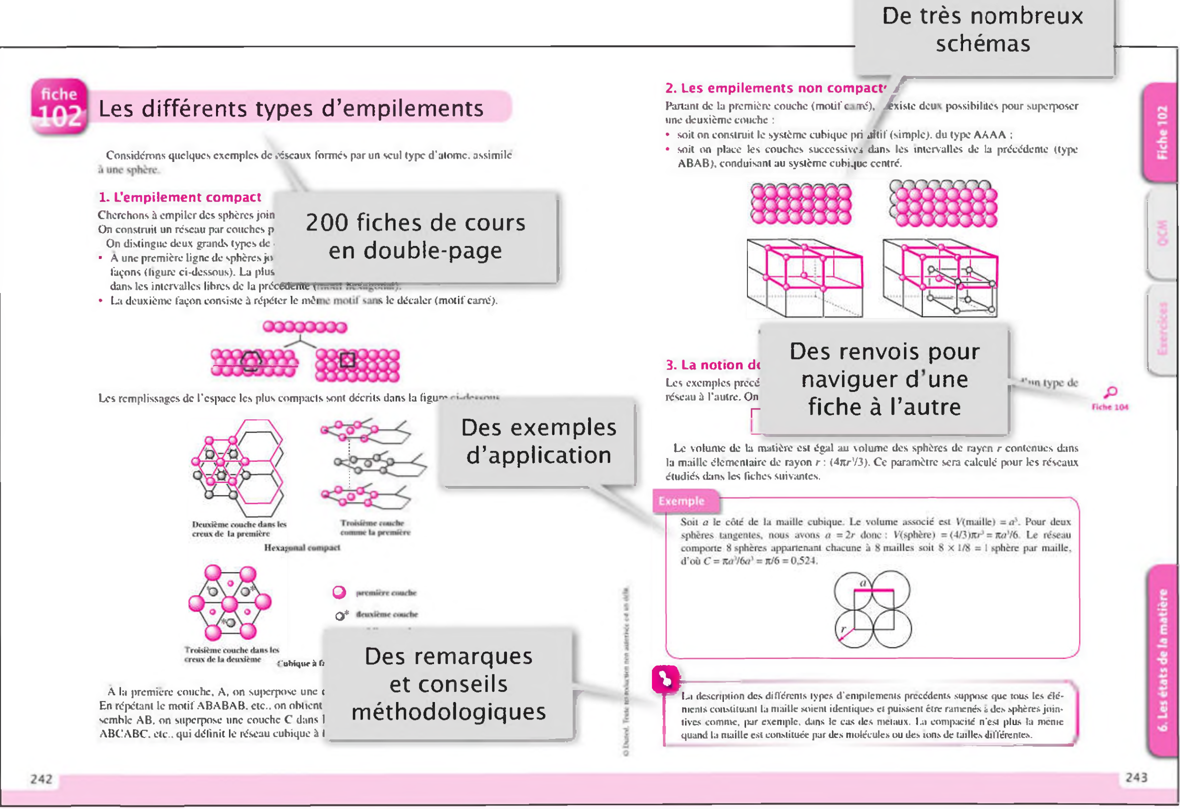
Au Laboratoire de Chimie Théorique, nous remercions particulièrement le professeur Patrick Chaquin et Frank Fuster (maître de conférences à l'université Pierre et Marie Curie) d'avoir accepté que nous utilisions leur programme de dessin des molécules et des OM calculées pour la rédaction des ressources numériques. Nous remercions le professeur Bernard Silvi pour nous avoir donné accès à ses films et montages animés. Nous remercions également le professeur Hélène Gérard pour nous avoir procuré des reproductions de protéines et pour ses reproductions de surfaces périodiques. Enfin, Christine Dezarnaud Dandine, François Volatron et Alain Sevin tiennent à exprimer leur gratitude pour l'aide, l'attention et la patience dont le directeur du laboratoire de Chimie Théorique de l'université Pierre et Marie Curie, Olivier Parisel, a su faire preuve à leur égard au cours de ce travail.

Nous exprimons notre gratitude à notre collègue, le professeur Françoise Brochard-Wyart pour nous avoir donné accès à l'une de ses animations pour la réalisation des bonus web.

Enfin, l'ensemble de cet ouvrage n'aurait pas pu être réalisé sans l'attention constante et les conseils de nos éditrices Mmes Anne Bourguignon, Lætitia Hérin, Clémence Mocquet et Astrid de Roquemaurel, qu'elles soient ici remerciées.

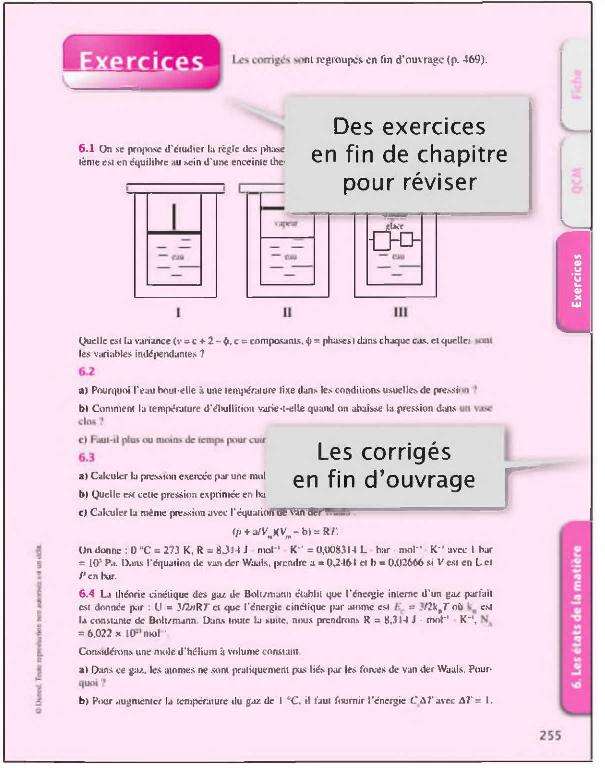
Comment utiliser

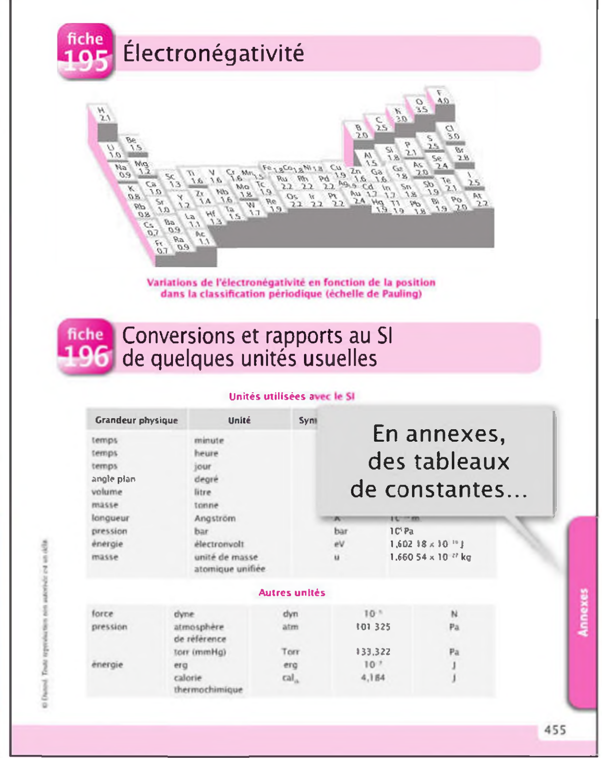




cet ouvrage ?


Focus Les quasicristaux
Des focus techniques ou historiques à la fin de chaque chapitre
QCM
Des QCM en fin de chapitre pour s'auto-évaluer
Les réponses commentées au verso
252
253


Exercices
Des exercices en fin de chapitre pour réviser
Les corrigés en fin d'ouvrage
255


fiche 195 Électronégativité
fiche 196 Conversions et rapports au SI de quelques unités usuelles
En annexes, des tableaux de constantes…
455

Pour aller plus loin :
le site compagnon de la chimie générale

www.chimie-generale.net

Retrouvez sur www.chimie-generale.net toutes les ressources numériques complémentaires de ce livre :

- quiz en ligne corrigés et commentés
- exercices corrigés téléchargeables
- focus documentaires
- figures
- sites web spécialisés

Les enseignants bénéficient également de figures de référence pour animer le cours.

Chapitre 1

La boîte à outils du chimiste



Objectifs

Ce chapitre expose les notions générales et conventions (fiches 1 à 4), ainsi que les outils mathématiques (fiches 5 à 10) qui seront utilisés tout au long de l'ouvrage.

Nous abordons ainsi le concept de mole, qui est d'un emploi universel en chimie, et les conventions d'écriture et de langage adoptées par les chimistes. Nous traitons également le délicat problème des unités employées pour décrire les grandeurs physiques.

Les principales fonctions et opérations mathématiques indispensables sont présentées : exponentielles, logarithmes, dérivées et intégrales. Nous proposons ensuite une introduction aux opérations de symétrie qui peuvent être menées sur une molécule. Enfin, nous présentons un rappel de la notion de moyenne ainsi qu'une introduction à la statistique permettant de traiter aisément les valeurs expérimentales.

Les bonus web sur www.chimie-generale.net

- Testez vos connaissances sur ce chapitre avec le quiz en ligne corrigé et commenté !
- Retrouvez un focus supplémentaire sur la naissance du calcul infinitésimal.



La molécule

La chimie s'intéresse principalement à la structure de la matière et aux transformations qu'elle peut subir, que cette matière constitue un système vivant ou non. L'entité la plus importante pour un chimiste est la molécule : il s'agit d'un édifice constitué d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Le nombre d'atomes différents disponibles pour former des molécules est relativement limité, environ une centaine, et ils sont ordonnés dans la classification périodique élaborée par Mendeleïev. Malgré ce nombre limité d'atomes, on connaît actuellement plusieurs centaines de millions de molécules (naturelles ou synthétiques) constituées de deux à plusieurs centaines de milliers d'atomes.

Fiche 32

La formule chimique de la molécule indique la constitution de celle-ci : par exemple, la molécule d'eau (H_2O) est constituée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène. Plusieurs autres propriétés sont utilisées pour décrire une molécule.

1. Géométrie moléculaire


Fiche 3

On représente souvent la molécule sous la forme de dessins en utilisant des conventions de représentation qui seront définies plus loin. Pour décrire la géométrie, il faut disposer des longueurs de liaisons entre les atomes, des angles entre les liaisons (angles de valence) et éventuellement des angles dièdres entre les plans définis par les angles de valence.

Les longueurs de liaisons varient assez peu lorsque l'on passe d'une molécule à une autre, à condition qu'elles restent de même nature (liaisons simple, double ou triple). Par exemple, une liaison simple entre deux atomes de carbone mesure approximativement 154 pm et une liaison C–H est proche de 108 pm. La valeur des angles de valence et des angles dièdres peut être prédite approximativement à l'aide de la théorie VSEPR qui sera développée plus loin.


Fiches 58, 59

2. Les ions


Fiches 13, 14

Comme les atomes sont constitués de protons, de neutrons et d'électrons, les molécules sont elles aussi formées de ces particules élémentaires. Enlever un proton ou un neutron à une molécule est extrêmement difficile et ne se produit que dans le cas de réactions nucléaires. À l'inverse, il est assez courant de modifier le nombre d'électrons d'une molécule ou d'un atome : on obtient alors un **ion**, lequel est chargé puisque l'équilibre entre le nombre de protons et celui d'électrons est rompu.

- Si un électron est enlevé à la molécule, on obtient un **cation** chargé positivement.
- À l'inverse, si on ajoute un électron à une molécule, on obtient un **anion** chargé négativement.
- Dans certains cas, il est également possible d'ajouter ou de soustraire deux électrons à une molécule. On obtient ainsi des dications ou des dianions.

Le carbonate CO_3^{2-} est un exemple de dianion fréquemment rencontré dans la nature. Sauf dans des cas très particuliers, il est pratiquement impossible d'ajouter ou de retrancher plus de deux électrons à une molécule.

3. Les radicaux

Généralement, les molécules stables possèdent un nombre pair d'électrons. Il est cependant possible de créer des espèces neutres possédant un nombre impair d'électrons ; celles-ci sont appelées « **radicaux** » et sont généralement instables. L'électron non apparié est représenté par la présence d'un point situé à côté du radical.

Par exemple, la rupture de la liaison O–H dans la molécule d'eau crée un radical $OH^{\bullet}$ (radical hydroxyle) et un radical $H^{\bullet}$ (atome d'hydrogène).

$$H_2O \longrightarrow H^{\bullet} + OH^{\bullet}$$

4. Réaction chimique

La propriété moléculaire la plus importante pour un chimiste est la facilité qu'a une molécule de se transformer lorsqu'elle est mise en présence d'autres molécules ou ions. On présente généralement cette transformation en indiquant les molécules de départ (les **réactifs**) à gauche et celles obtenues à l'issue de la transformation (les **produits**) à droite, les deux entités étant séparées par une flèche. Dans l'exemple donné ci-dessous, l'addition de l'eau (H_2O) sur le dioxyde de carbone (CO_2) conduit à la formation de l'acide carbonique (H_2CO_3). Un autre exemple est celui de la substitution du bromure (Br^-) par l'ion hydroxyle (OH^-) dans le bromométhane (CH_3Br).

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$$
$$OH^- + CH_3Br \rightarrow Br^- + CH_3OH$$

Les règles concernant les réactions chimiques sont simples et découlent directement du principe de Lavoisier : « Rien ne se perd, rien ne se crée. » Il doit donc y avoir autant d'atomes de même nature dans les réactifs et dans les produits (par exemple, quatre atomes d'hydrogène dans la réaction précédente). Selon le même principe, il ne peut se créer de charge au cours de la réaction et, en conséquence, la charge globale des réactifs doit être égale à celle des produits. Lorsque cette double égalité (des atomes et des charges) est vérifiée, la réaction est dite **équilibrée**.

5. Réaction photochimique

Un cas particulier est celui des réactions chimiques qui se produisent à l'aide de la lumière : un photon (symbolisé par hν) apporté par le milieu extérieur est absorbé par la molécule, ce qui lui permet de se transformer. On parle alors de **réaction photochimique**. Un exemple est la dissociation de l'eau oxygénée H_2O_2 qui conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles.

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,OH^{\bullet}$$



La mole

Si la description moléculaire en chimie est fondamentale, elle présente toutefois un inconvénient majeur : elle se situe à l'échelle microscopique, qui est difficilement manipulable à l'échelle humaine. Une façon de contourner cette difficulté est de considérer un très grand nombre de molécules et d'analyser les propriétés de cet ensemble : une grandeur microscopique deviendra alors macroscopique et pourra être mesurée.

1. Le nombre d'Avogadro

C'est le nombre d'Avogadro N_A (du nom du physicien italien qui l'a défini au début du XIXe siècle) qui a été choisi afin de transposer l'échelle moléculaire à une échelle mesurable. Sa valeur approximative est :

$$N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$$

C'est un nombre considérable (six cent mille milliards de milliards) : par exemple, la hauteur d'une pile de N_A feuilles de papier de 0,1 mm d'épaisseur serait proche de 6 300 années lumière !

2. Définition de la mole

Une mole se définit comme un ensemble constitué de N_A éléments (atomes, molécules ou autres espèces microscopiques telles que les ions ou les radicaux). C'est en passant de la molécule à la mole, grâce au nombre d'Avogadro, que l'échelle microscopique devient macroscopique, donc mesurable. La mole est une grandeur fondamentale et la plupart des raisonnements qui sont faits en chimie le seront sur une mole d'entités microscopiques.


Fiche 4

L'importance de la mole est telle qu'elle est devenue une unité au même titre que le mètre, le kilogramme, la seconde ou l'ampère, et dont le symbole est mol. En conséquence, le nombre d'Avogadro s'exprime à l'aide de cette unité :

$$N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$$

3. Grandeurs molaires

La mole intervient dans tous les raisonnements en chimie. Quelques grandeurs relatives aux moles sont particulièrement importantes :

Masse molaire atomique

C'est la masse de $6{,}022 \times 10^{23}$ atomes identiques soit 1 mole d'atomes. Par définition, la masse molaire de l'isotope 12 du carbone est rigoureusement égale à 12 g·mol^{-1} (c'est la définition actuelle du nombre d'Avogadro : « le nombre d'atomes de carbone contenus dans 12 g de l'isotope 12 de l'atome de carbone »). On peut alors calculer simplement les masses molaires atomiques des autres éléments : celle de l'oxygène est très proche de 16 g · mol^{-1} et celle de l'hydrogène de 1 g · mol^{-1}. Aujourd'hui, les masses molaires atomiques sont parfaitement définies ; quelques-unes sont données en annexe. Généralement, celles-ci sont proches de valeurs entières. Un écart substantiel à

une valeur entière (par exemple le chlore dont la masse atomique molaire est approximativement égale à 35,5 g · mol⁻¹) indique généralement la présence notable d'isotopes dans l'élément (ici le ^{35}Cl et le ^{37}Cl).


Fiche 12

Masse molaire moléculaire

Par définition, elle est égale à la masse de $6{,}022 \times 10^{23}$ molécules identiques. Elle se calcule simplement à partir des masses molaires atomiques (notées M_X) pour un atome X dont la masse atomique est notée m_X. Prenons l'exemple du méthanol CH_3OH qui contient un atome de carbone, un d'oxygène et quatre d'hydrogène. Sa masse molaire est :

$$\begin{aligned} M_{CH_3OH} = N_A\,(m_{CH_3OH}) &= N_A\,(m_C + m_O + 4\,m_H) \\ &= N_A m_C + N_A m_O + 4\,N_A m_H \\ &= M_C + M_O + 4\,M_H \\ &= 12 + 16 + 4 \times 1 = 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

On peut ainsi calculer la masse molaire de n'importe quelle molécule à partir de sa formule et des masses molaires atomiques de ses constituants. Une démarche parfaitement analogue est utilisée pour calculer les masses molaires d'ions ou de radicaux.

Volume molaire

Le principe est le même que précédemment : il s'agit du volume occupé par N_A molécules d'une substance. En pratique, le volume molaire ne présente pas un grand intérêt pour les liquides ou pour les solides. En revanche, les gaz possèdent une propriété particulière : dans les mêmes conditions de température et de pression, tous les gaz parfaits possèdent le même volume molaire. À 0 °C et sous une pression de $1{,}013 \times 10^5$ Pa, ce volume est égal à 22,4 L.

4. La réaction chimique

Les transformations chimiques envisagées à l'échelle de la molécule se transposent très facilement à l'échelle molaire. Ainsi, la réaction :

$$H_2O + CO_2 \rightarrow H_2CO_3$$

est aussi bien valide pour les molécules que pour les moles. L'inverse n'est cependant pas toujours vrai. Par exemple, la formation d'eau à partir du dihydrogène H_2 et du dioxygène O_2 s'écrit :

$$H_2 + \frac{1}{2}\,O_2 \rightarrow H_2O$$

À l'échelle moléculaire, cela ne signifie évidemment pas qu'une molécule de dihydrogène réagit avec une demi-molécule de dioxygène pour former une molécule d'eau. En fait, l'écriture de cette réaction représente un bilan réactionnel qui signifie qu'il faut deux fois plus de dihydrogène que de dioxygène pour former de l'eau.

Que se passe-t-il au niveau moléculaire ? La réponse est en général compliquée car plusieurs réactions successives sont souvent impliquées pour arriver à cette réaction bilan ; déterminer le nombre et la nature de ces différentes étapes à l'échelle des molécules consiste à établir le **mécanisme de la réaction**.



Les conventions de représentation

En chimie, il est souvent nécessaire de représenter les molécules ou les solides dans l'espace. De nombreuses conventions de représentation particulières ont été (et sont toujours) utilisées dans des domaines particuliers comme la chimie des sucres, la biochimie ou la cristallographie. Celle qui est le plus couramment utilisée est la représentation de Cram.

1. La représentation de Cram

Les atomes sont indiqués par leur symbole chimique (C, H, Al, etc.) et les liaisons entre les atomes sont représentées par un trait reliant les atomes concernés. Ainsi, la molécule d'éthylène C_2H_4 qui est plane est représentée de la façon suivante :

L'utilisation d'un simple trait pour figurer une liaison (ou de deux comme ici pour représenter la double liaison entre les atomes de carbone) signifie que celle-ci est contenue dans le plan de représentation, ici le plan de la feuille. La représentation ci-dessus traduit ainsi que la molécule est plane.

Dans le cas des molécules qui ne sont pas planes (molécules gauches), deux conventions sont utilisées :

- Une liaison qui relie un atome situé devant le plan de la feuille à un autre dans le plan sera représentée par un coin dont la partie la plus large relie l'atome devant le plan.
- Pour les atomes situés derrière le plan de la feuille, la liaison sera représentée par un pointillé.

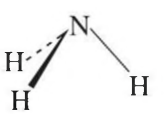
Un exemple d'utilisation de ces conventions est la représentation de la molécule d'éthylène dans le plan horizontal perpendiculaire au plan de la feuille et non plus dans celui-ci comme précédemment : deux atomes d'hydrogène sont à présent devant le plan de la feuille et deux autres derrière.

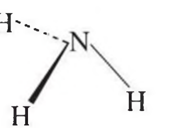
À l'aide de ces conventions, il est assez aisé de représenter la molécule d'ammoniac NH_3, dont la géométrie est celle d'une pyramide à base triangulaire, ou bien la molécule de méthane CH_4 où les atomes d'hydrogène occupent les sommets d'un tétraèdre, l'atome de carbone étant placé au centre.

Fiches 58, 59



Dans la représentation de Cram, on s'attachera à donner un schéma représentant la perspective globale de la molécule. Ainsi, dans la molécule d'ammoniac, les trois atomes d'hydrogène sont dans un même plan ; on préfèrera la représentation donnée à gauche plutôt que celle figurant à droite.





L'ensemble des principales géométries rencontrées en chimie seront décrites plus loin

2. Simplification en chimie organique

En chimie organique, les molécules sont principalement formées d'atomes d'hydrogène et de carbone. Par convention, il est possible d'omettre ces atomes. Prenons l'exemple du butadiène C_4H_6 qui est une molécule plane : les quatre atomes de carbone forment une chaîne en zigzag et les différents atomes d'hydrogène sont liés aux atomes de carbone. La première représentation est explicite (tous les atomes sont représentés) et la seconde utilise la convention d'omission des atomes de carbone et d'hydrogène :

De la même façon, le benzène C_6H_6 et la pyridine C_5H_5N, qui sont toutes deux des molécules cycliques planes, seront représentées à l'aide de cette simplification. Bien évidemment, dans le cas de la pyridine, l'atome d'azote doit explicitement figurer dans la représentation simplifiée.



Unités et équations aux dimensions

1. L'expression d'une grandeur

En physique ou en chimie, on exprime une grandeur comme la combinaison d'un nombre et d'une unité. En notation scientifique, le nombre est compris entre 1 et 10 multiplié par la puissance de 10 qui convient. Il contient un certain nombre de chiffres dits « significatifs » ; le nombre de chiffres significatifs dépend directement de la précision de la mesure de la grandeur exprimée.


Fiche 9

L'unité se réfère à un étalon universellement reconnu. Par exemple, le mètre a longtemps été défini comme la longueur d'une pièce de métal déposée au pavillon de Breteuil à Sèvres. On distingue deux types d'unités actuellement :

- les **unités** dites **de base** qui sont au nombre de sept et définies indépendamment les unes des autres ;
- les **unités dérivées** qui sont obtenues en multipliant ou en divisant des unités de base entre elles. Un exemple simple est celui de la vitesse qui s'exprime en $m \cdot s^{-1}$, unité dérivée obtenue en divisant une longueur (en mètre) par un temps (en seconde).

2. Le système d'unités international (SI)

C'est le système d'unités de base qui est le plus couramment utilisé. Il comprend sept unités.

le mètre	unité de longueur	m
le kilogramme	unité de masse	kg
la seconde	unité de temps	s
l'ampère	unité de courant électrique	A
le kelvin	unité de température	K
la mole	unité de quantité de matière	mol
le candela	unité d'intensité lumineuse	cd

Les unités dérivées obtenues par multiplication ou division de ces unités de base forment un système cohérent, c'est-à-dire qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser de facteur de conversion pour exprimer les différentes grandeurs dérivées. Pour des raisons historiques, certaines unités du système international portent un nom spécifique, souvent en hommage aux scientifiques qui les ont définies : ainsi le Joule (J) est une unité d'énergie ($1\ J = 1\ m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$), le Pascal (Pa) une unité de pression ($1\ Pa = 1\ m^{-1} \cdot kg \cdot s^{-2}$) et le Newton (N) une unité de force ($1\ N = 1\ m \cdot kg \cdot s^{-2}$).

Il est très vivement recommandé d'utiliser le système international d'unités dans l'expression de toutes les grandeurs ; cependant, il arrive que, pour des raisons pratiques ou historiques, certaines grandeurs soient exprimées à l'aide d'autres unités. Il sera alors nécessaire d'utiliser des facteurs de conversion afin d'effectuer d'éventuels calculs à partir de ces grandeurs.

Prenons l'exemple de la concentration, qui est le rapport entre une quantité de matière et un volume. Dans le système SI, une concentration s'exprime dans l'unité dérivée $mol \cdot m^{-3}$. Bien souvent, notamment dans les laboratoires de chimie, les concentrations

sont exprimées en moles par litre ($mol \cdot L^{-1}$). Il est alors nécessaire d'effectuer une conversion afin de revenir au système SI ($1\ mol \cdot L^{-1} = 10^3\ mol \cdot m^{-3}$).

3. Les équations aux dimensions

Une grandeur physique ou chimique peut être accessible par une mesure directe mais également par une relation mathématique la liant à d'autres grandeurs. En système SI, cette équation permet de calculer la valeur numérique de cette grandeur mais aussi son unité (ou sa dimension). Prenons l'exemple d'une force F qui est le produit d'une masse par une accélération :

$$F = M \times \gamma$$

L'accélération γ s'exprime en $m \cdot s^{-2}$ et la masse M en kg. Si l'on exprime chaque unité des différentes grandeurs entre crochets, on obtient la relation suivante :

$$[F] = [M]\ [\gamma]$$
$$\text{soit : } [F] = kg \cdot m \cdot s^{-2} = m \cdot kg \cdot s^{-2}$$

Une force s'exprime donc en $m \cdot kg \cdot s^{-2}$, ce qui est la définition du Newton donnée plus haut. On peut, de la même façon, retrouver la définition du Joule en sachant qu'une énergie (E) est le produit d'une force (F) dont on vient de déterminer la dimension par une distance (d) :

$$E = F \times d$$
$$[E] = [F] \cdot [d]$$
$$[E] = m \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot m = m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}$$

On retrouve ici la définition du Joule qui est une unité dérivée du système SI.

Ces équations aux dimensions peuvent également être utilisées afin de déterminer la dimension d'une constante universelle. Prenons l'exemple de la constante de Planck, h. Celle-ci est définie à l'aide de la relation fondamentale reliant une énergie (E) à une fréquence (ν) :

$$E = h \times \nu$$

On a donc :

$$[E] = [h] \cdot [\nu]$$
$$\text{soit } [h] = [E]/[\nu]$$
$$[h] = m^2 \cdot kg \cdot s^{-2}/s^{-1} = m^2 \cdot kg \cdot s^{-1}$$

Dans le système SI, la constante de Planck s'exprime donc en $m^2 \cdot kg \cdot s^{-1}$.



Les fonctions utiles

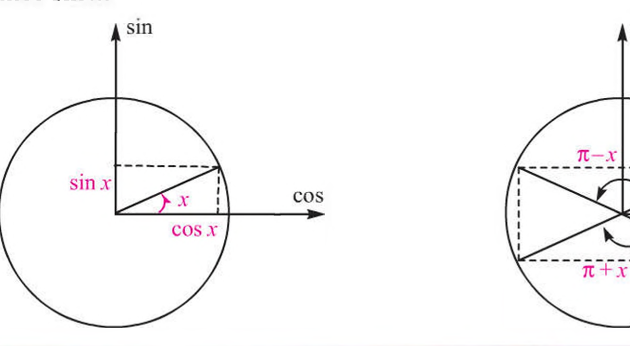
Un petit nombre de fonctions mathématiques sont utiles en chimie générale. Nous ne présentons pas ici une description exhaustive de ces fonctions mais rappellons quelques résultats importants.

1. Les fonctions trigonométriques

Parmi les quatre fonctions trigonométriques (sinus, cosinus, tangente et cotangente), seules les deux premières sont couramment utilisées en chimie. Ces fonctions sont définies pour toutes valeurs de x et sont périodiques, leur période étant égale à 2π. Les valeurs prises par ces fonctions sont toujours comprises entre –1 et +1. On a les relations suivantes :

$\sin(2\pi + x) = \sin x$	$\sin(-x) = -\sin x$	$\sin(\pi - x) = \sin x$	$\sin(\pi + x) = -\sin x$
$\cos(2\pi + x) = \cos x$	$\cos(-x) = \cos x$	$\cos(\pi - x) = -\cos x$	$\cos(\pi + x) = -\cos x$

Ces résultats sont facilement mémorisables en utilisant le cercle trigonométrique dont le rayon est égal à l'unité. L'angle x définit un point sur ce cercle dont l'abscisse est alors $\cos x$ et l'ordonnée $\sin x$.



Les fonctions d'angles somme et différence suivent les relations suivantes :


Exercice 1.11

$\sin(a + b) = \sin a \cos b + \sin b \cos a$	$\sin(a - b) = \sin a \cos b - \sin b \cos a$
$\cos(a + b) = \cos a \cos b - \sin b \sin a$	$\cos(a - b) = \cos a \cos b + \sin b \sin a$

2. La fonction exponentielle e^x

Cette fonction est définie pour toutes les valeurs de x et sa valeur est toujours positive. Elle croît continûment de zéro (lorsque x est infini dans les valeurs négatives) vers plus l'infini lorsque x tend vers plus l'infini. Elle vaut 1 lorsque x est nul. Cette fonction obéit aux relations suivantes :

$e^0 = 1$	$e^{(a+b)} = e^a \times e^b$	$e^{ab} = (e^a)^b = (e^b)^a$

Par la suite, la fonction exponentielle sera très souvent utilisée sous la forme $e^{(-x)}$, x variant de zéro à l'infini. Elle est alors une fonction qui passe de l'unité à zéro en décroissant continûment.

Une relation particulièrement intéressante utilise les nombres complexes :

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

Cette relation peut être utilisée afin de retrouver simplement les expressions de $\sin(a + b)$ ou de $\cos(a + b)$.



Exercice 1.11

3. Les fonctions logarithmes

La fonction logarithme népérien, notée ln, est la fonction réciproque de la fonction exponentielle. On a donc :

$$\ln(e^x) = e^{\ln x} = x$$

Cette fonction n'est définie que pour x strictement positif et croît continûment de moins l'infini à plus l'infini lorsque x varie de zéro à plus l'infini. En utilisant les résultats donnés pour la fonction exponentielle, on a :

$$\ln(ab) = \ln a + \ln b$$
$$\ln(a/b) = \ln a - \ln b$$

La fonction logarithme décimal, notée log, est définie selon :

$$\log 10^x = x$$

Comme pour le logarithme népérien, on a la relation :

$$\log(ab) = \log a + \log b$$
$$\log(a/b) = \log a - \log b$$

Cette fonction est très couramment utilisée en chimie des solutions où les concentrations (rapportées à une concentration standard) varient fréquemment de 10^{-14} à 10^3. Le logarithme de ces concentrations varie ainsi entre -14 et $+3$, échelle nettement plus simple à manipuler.

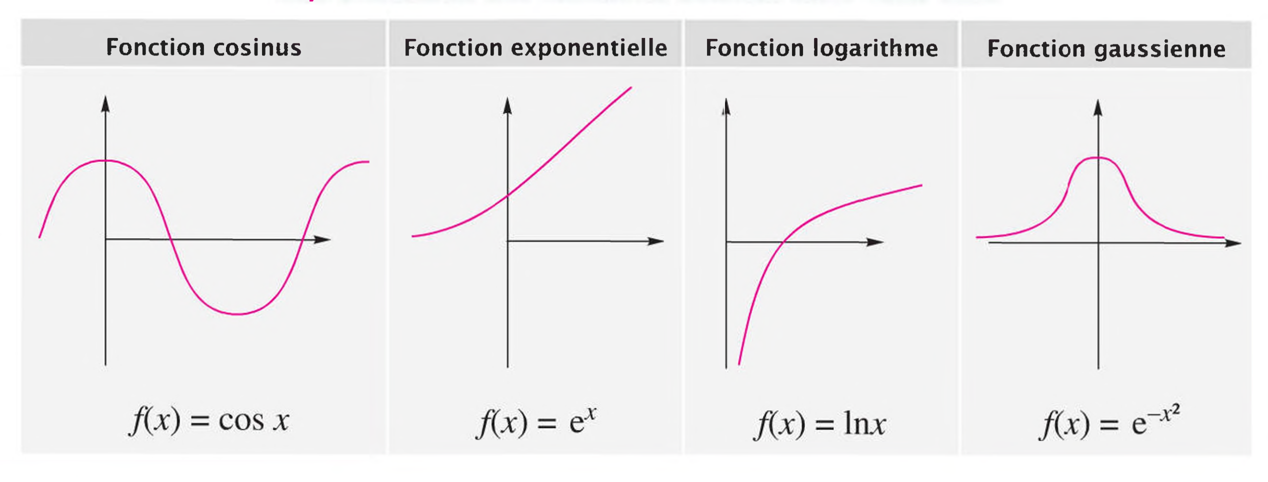


Chapitre 7

4. La fonction gaussienne e^{-x^2}

Cette fonction est définie pour toute valeur de x : elle croît continûment de zéro à 1 lorsque x varie de moins l'infini à 0, puis décroît continûment de 1 à 0 lorsque x croît de 0 à plus l'infini. Elle est symétrique par rapport à 0 et son maximum est obtenu lorsque x est nul ; on l'utilise très fréquemment en calcul statistique.

Représentation des fonctions décrites dans cette fiche





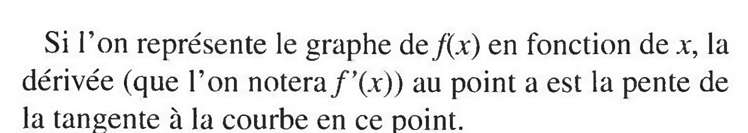
Les dérivées, primitives et intégrales

Les principaux résultats concernant les dérivées, primitives et intégrales sont rappelés ici. Dans tout ce qui suit, les fonctions f et g sont supposées continues et dérivables, x étant la variable et a une constante.

1. Les dérivées

Par définition, la dérivée d'une fonction $f(x)$ au point a est la limite de l'expression :

$$[f(x) - f(a)]/(x - a) \text{ lorsque } x \text{ tend vers } a.$$



Si l'on représente le graphe de $f(x)$ en fonction de x, la dérivée (que l'on notera $f'(x)$) au point a est la pente de la tangente à la courbe en ce point.

Les dérivées des fonctions les plus usuelles sont rappelées ci-dessous :

$(x^a)' = a\, x^{a-1}$	$(\sin x)' = \cos x$
$(a)' = 0$	$(\cos x)' = -\sin x$
$(\ln x)' = 1/x$	$(e^x)' = e^x$

Lorsque deux fonctions, f et g, sont combinées algébriquement, les règles de dérivation sont les suivantes :

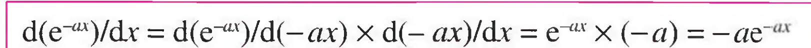
$[f(x) + g(x)]' = f'(x) + g'(x)$
$[f(x) \times g(x)]' = f(x) \times g'(x) + f'(x) \times g(x)$
$\left[\dfrac{f(x)}{g(x)}\right]' = \dfrac{[g(x)\, f'(x) \;- f(x)\, g'(x)]}{g(x)^2}$

Un résultat important concerne les fonctions composées où x est transformé par la fonction f pour donner y, lui-même transformé par la fonction g. La façon la plus simple d'exprimer le mode de dérivation est d'utiliser une forme compacte de la définition de la dérivée : $f'(x) = \mathrm{d}f/\mathrm{d}x$. On a alors, pour les fonctions composées :

$$g'(f(x)) = \mathrm{d}g/\mathrm{d}y \times \mathrm{d}y/\mathrm{d}x \qquad \text{avec } y = f(x)$$

Par exemple, si l'on s'intéresse à la fonction e^{-ax}, x est transformé tout d'abord en $-ax$ (fonction f) et on prend l'exponentielle du résultat (fonction g). En appliquant la règle précédente, on obtient :

Exercice 1.14



$$\mathrm{d}(e^{-ax})/\mathrm{d}x = \mathrm{d}(e^{-ax})/\mathrm{d}(-ax) \times \mathrm{d}(-ax)/\mathrm{d}x = e^{-ax} \times (-a) = -a e^{-ax}$$

En utilisant l'expression exponentielle des fonctions trigonométriques, on retrouve facilement les dérivées de ces fonctions.



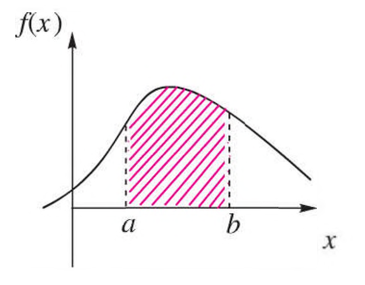
2. Les primitives

C'est la transformation réciproque de la dérivée : la primitive de $f'(x)$ est la fonction f elle-même. On notera $\int f(x)\mathrm{d}x$ la primitive de $f(x)$. Cependant, puisque la dérivée d'une fonction constante est nulle, une primitive est toujours définie à une constante (C) près. D'après les résultats établis pour la dérivation des fonctions, il est assez simple de trouver les primitives des fonctions les plus fréquemment rencontrées :

$\int x^a \mathrm{d}x = x^{(a+1)}/(a+1)+\mathrm{C}$	si a est différent de -1
$\int (1/x)\mathrm{d}x = \ln(x)+\mathrm{C}$	
$\int (\mathrm{e}^{-ax})\,\mathrm{d}x = -\mathrm{e}^{-ax}/a+\mathrm{C}$	si a est différent de 0
$\int \sin(ax)\mathrm{d}x = -1/a\cos(ax)+\mathrm{C}$	si a est différent de 0
$\int \cos(ax)\mathrm{d}x = 1/a\sin(ax)+\mathrm{C}$	si a est différent de 0

3. Les intégrales

Une intégrale se calcule entre deux valeurs de x, a et b, que l'on appelle les bornes. L'intégrale de la fonction f entre ces bornes est l'aire de la surface limitée par la fonction f, l'axe des abscisses et les deux verticales en a et b ; la surface est comptée positivement si elle se situe au-dessus de l'axe des abscisses, négativement sinon. On la note généralement $\int_a^b f(x)\mathrm{d}x$. Une façon simple de calculer l'intégrale d'une fonction f est d'utiliser la primitive $F(x)$ de cette fonction à l'aide de la relation suivante :

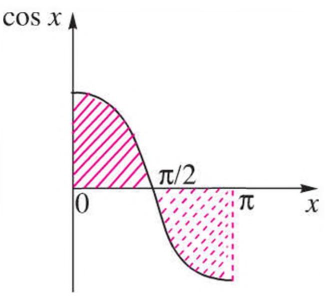


$$\int_a^b f(x)\mathrm{d}x = [F(x)]_a^b = F(b) - F(a)$$

On remarquera que, dans l'expression précédente, la constante C qui permet de définir la primitive de $f(x)$ en toute généralité, disparaît ; en conséquence, l'intégrale n'est pas définie à une constante près. Par exemple, si on calcule l'intégrale de la fonction cos x entre les bornes 0 et π, on obtient :

$$\int_0^\pi \cos x\ \mathrm{d}x = [\sin x]_0^\pi = \sin\pi - \sin 0 = 0$$

Ce résultat se visualise facilement en remarquant que la fonction cos x délimite une aire positive entre 0 et π/2 puis une aire négative de même surface entre π/2 et π ; la somme fait donc 0.



Fiche 6
QCM
Exercices
1. La boîte à outils du chimiste



Les dérivées partielles

Dans ce qui suit, nous nous intéressons à une fonction f de plusieurs variables. Afin de simplifier, les principaux résultats seront donnés au départ dans le cas d'une fonction de deux variables, x et y. Les résultats se généralisent aisément au cas général d'une fonction de n variables.

1. Définition

Lorsque l'on dérive la fonction $f(x,y)$ par rapport à x en conservant y constant, on obtient la **dérivée partielle** de f par rapport à x que l'on note $\frac{\partial f}{\partial x}$.

Exemple

Si l'on considère la fonction $f(x,y) = x^2y + xy$, on obtient :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2xy + y$$

de même :

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 + x$$

Une propriété importante concerne les dérivées secondes : si les dérivées premières sont continues, alors les deux dérivées secondes obtenues en changeant l'ordre de dérivation sont égales (**théorème de Schwarz**) :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

Cette propriété se vérifie aisément sur l'exemple précédent :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x}(x^2 + x) = 2x + 1 \qquad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y}(2xy + y) = 2x + 1$$

2. Différentielle totale exacte

L'accroissement df de la fonction f dû à un accroissement infinitésimal des variables x et y est donné par la relation :

$$\mathrm{d}f = \frac{\partial f}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial f}{\partial y}\mathrm{d}y$$

Exemple

Si l'on prend l'exemple d'un cylindre caractérisé par son rayon r et sa hauteur h, son volume V s'exprime selon : $V = \pi r^2 h$

L'accroissement du volume lors d'une variation simultanée de r et h est donc donné par la relation :

$$\mathrm{d}V = \frac{\partial V}{\partial r}\mathrm{d}r + \frac{\partial V}{\partial h}\mathrm{d}h = 2\pi rh\mathrm{d}r + \pi r^2\mathrm{d}h$$

Prenons le cas d'une grandeur g qui varie avec x et y et dont la variation δg s'exprime selon :

$$\delta g = A(x,y)\,\mathrm{d}x + B(x,y)\,\mathrm{d}y$$

Si les deux fonctions A et B vérifient la relation :

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

alors, g est une fonction de x et y. Dans ce cas, l'accroissement δg est une différentielle totale exacte et peut être noté dg. Cette propriété est largement utilisée en thermodynamique afin de déterminer les fonctions d'état d'un système.


Chapitre 5

3. Gradient et laplacien

Ces deux opérateurs sont généralement utilisés dans le cas de fonctions définies dans l'espace euclidien, c'est-à-dire à trois dimensions, x, y et z.

L'opérateur **gradient** associe à une fonction f un vecteur dont les composantes selon x, y et z sont les dérivées partielles de f par rapport à x, y et z. On le note $\overrightarrow{\text{grad}}\,f$.

$$\overrightarrow{\text{grad}}\,f = \begin{cases} \partial f / \partial x \\ \partial f / \partial y \\ \partial f / \partial z \end{cases}$$

L'opérateur **laplacien** transforme une fonction $f(x,y,z)$ en une autre fonction notée Δf par la relation suivante :

$$\Delta f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$$

Il est alors ici pratique d'introduire l'opérateur **nabla**, noté $\vec{\nabla}$, qui transforme la fonction f en son gradient :

$$\vec{\nabla} f = \overrightarrow{\text{grad}}\,f$$

Il s'agit d'un opérateur vectoriel et on a :

$$\Delta f = (\vec{\nabla}.\vec{\nabla})\,f = \nabla^2 f$$

Les opérateurs nabla et laplacien permettent de simplifier grandement les écritures et sont largement utilisés en physique et en chimie dans des domaines tels que la thermodynamique, la physique quantique ou l'électromagnétisme.



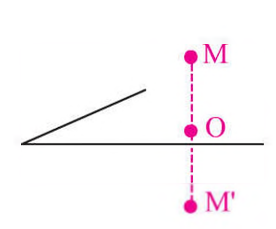
Les symétries moléculaires

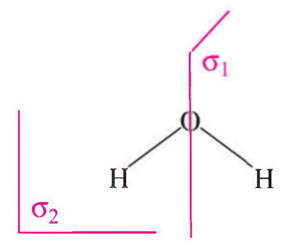
De nombreuses propriétés chimiques dépendent de la symétrie de la molécule considérée ; il est donc important d'identifier les opérations de symétrie qui conservent sa structure. La définition d'une telle opération est une transformation géométrique qui échange des atomes équivalents ou laisse les atomes invariants. Il existe quatre familles d'opérations de symétrie.

1. La famille des symétries planes

L'image d'un point M par rapport à une symétrie plane est un autre point M' tel que, O étant la projection orthogonale de M sur le plan, la somme des deux vecteurs OM et OM' soit égale à zéro.

Par exemple, dans la molécule d'eau (H_2O), les deux atomes d'hydrogène sont équivalents. Si l'on effectue la symétrie par rapport au plan σ_1 qui bissecte l'angle HOH, l'atome d'oxygène est invariant et les deux atomes d'hydrogène s'échangent : le plan σ_1 est donc bien un plan de symétrie pour cette molécule. Par ailleurs, la symétrie par rapport au plan moléculaire σ_2 laisse les trois atomes invariants : il s'agit également d'un plan de symétrie pour cette molécule.





2. La famille de l'inversion

Cette famille ne contient qu'une opération de symétrie : l'inversion par rapport à un point qui est traditionnellement notée i. L'image d'un point M par rapport au centre d'inversion O est un point M' tel que les vecteurs OM et OM' soient opposés.

Dans la molécule de dihydrogène, H_2, le milieu de la liaison H–H est un centre d'inversion car les deux atomes d'hydrogène s'échangent au cours de l'inversion par rapport à ce point. Dans l'éthylène, C_2H_4, le milieu de la liaison C–C est également un centre d'inversion pour cette molécule : les deux atomes de carbone s'échangent et les quatre atomes d'hydrogène équivalents s'échangent deux à deux (H_1 avec H_3 et H_2 avec H_4). Le centre d'inversion i permet d'introduire la nomenclature (g, u) qui sera utilisée dans l'étude des molécules diatomiques homonucléaires.


Fiches 46, 47

H—•—H

H_1 H_2 C=•=C H_4 H_3

3. La famille des rotations

Une rotation se définit par l'axe (Δ) autour duquel elle s'effectue et l'angle de rotation θ. Conventionnellement, on parle de rotation C_n^m (Δ), l'angle de rotation θ étant égal à $2m\pi/n$.

Par exemple, dans la molécule d'ammoniac où les trois atomes d'hydrogène sont équivalents, une rotation de 2π/3 autour de l'axe Δ échange ces trois atomes ; l'opération C_3^1 (Δ) est donc une opération de symétrie pour cette molécule. La molécule d'ammoniac possède ainsi un axe de symétrie Δ dont on dira qu'il est d'ordre trois.

Δ
N
H H H

4. La famille des rotations impropres

Cette famille d'opérations de symétrie est nettement plus compliquée que les précédentes. Une opération de rotation impropre S_n^1 (Δ) résulte de la combinaison de deux opérations de symétrie : une rotation C_n^1 (Δ) suivie d'une symétrie plane par rapport à un plan σ perpendiculaire à Δ.

De telles opérations de symétrie sont assez délicates à manipuler et nous nous bornerons à donner un exemple : dans le méthane CH_4 où tous les atomes d'hydrogène sont équivalents, l'axe bissecteur d'un angle HCH est l'axe d'une rotation impropre S_4^1.

H_1, H_3, H_4, C, H_2 $\xrightarrow{C_4^1}$ H_4, σ, C, H_1, H_2, H_3 $\xrightarrow{\sigma}$ H_4, H_1, C, H_2, H_3

S_4^1

Dans le cas des rotations impropres, l'ordre d'exécution des opérations de symétrie n'a pas d'importance : par exemple pour l'opération S_4^1 il est équivalent d'effectuer d'abord la symétrie plane puis la rotation C_4^1.

σ, H_1, H_3, H_4, C, H_2 $\xrightarrow{\sigma}$ H_1, C, H_3, H_4, H_2 $\xrightarrow{C_4^1}$ H_4, H_1, C, H_2, H_3



Moyennes et calcul d'erreur

Il existe plusieurs façons de définir la valeur moyenne d'une mesure. L'utilisation de l'une ou l'autre dépend essentiellement de la pratique. Le calcul d'erreur est indispensable pour donner le nombre de décimales significatives.

1. Chiffres significatifs d'un résultat

Le nombre de chiffres significatifs est celui qui est utilisé pour écrire le résultat d'un calcul ou d'une mesure. Par exemple, 7,62 est écrit avec trois chiffres significatifs. Si rien n'est ajouté, cela signifie que le résultat est connu à 0,01 près, l'incertitude portant sur le dernier chiffre significatif. Si le zéro est le premier chiffre, il ne compte pas, si c'est le dernier, il compte : 0,762 a trois chiffres significatifs alors que 0,07620 en a quatre (quatre après les deux premiers zéros). Dans un tableau de résultats, il est recommandé de donner à toutes les valeurs le même nombre de chiffres significatifs.

• **Addition, soustraction** Le résultat ne doit pas avoir plus de décimales que le nombre qui en comporte le moins : 12 + 11,7 = 24 (après arrondi).

• **Produit, division** Le résultat ne doit pas comporter plus de chiffres significatifs que la valeur la moins précise.

2. Moyennes

Soit un ensemble de n mesures d'une même grandeur x : $x_1, x_2 \dots x_n$, leur valeur moyenne est notée : $\bar{x}$.

• **Moyenne arithmétique** $X_{\text{arit}} = \frac{1}{n}(x_1 + x_2 + \dots + x_n)$ que l'on écrit sous la forme mathématique :

$$\bar{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \qquad (1)$$

Exemple

Calculons la moyenne arithmétique X_{arit} de 10,21 et 13,17 : X_{arit} = 23,38/2 = 11,69.

• **Moyenne géométrique** Elle est définie comme la racine $n^{\text{ième}}$ du produit des n valeurs :

$$\bar{x} = \sqrt[n]{\prod_{i=1}^{n} x_i} \qquad (2)$$

Par exemple, la moyenne géométrique $X_{\text{géom}}$ de 10,21 et 13,27 est $X_{\text{géom}} = \sqrt{10,21 \times 13,17}$ = 11,56.

• **Moyenne harmonique** Elle est définie par l'expression :

$$\frac{n}{\bar{x}} = \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{x_i} \qquad (3)$$

Par exemple, $2/X_{\text{harm}}$ = 1/10,21 + 1/13,17 d'où : X_{harm} = 11,50.

• **Moyenne quadratique** Elle est définie par :

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{x_1^2 + x_2^2 + \ldots + x_n^2}{n}} \quad (4)$$

Par exemple, $X_{quad} = \sqrt{\frac{10{,}21^2 + 13{,}17^2}{2}} = 11{,}78$.

À l'aide des exemples numériques, nous constatons la séquence suivante quand $x_1 < x_2$, tous deux positifs :

$$x_1 \leq X_{harm} \leq X_{géom} \leq X_{arit} \leq X_{quad} \leq x_2$$

3. Calcul d'erreur

Si l'on appelle ΔX l'incertitude (ou l'erreur) sur la mesure de X, on a : $X = X_{mesuré} \pm \Delta X$. Il convient alors de distinguer l'incertitude absolue, ΔX, de l'incertitude relative $\Delta X / X_{mesuré}$.

Rappelons la différentielle d'une fonction de plusieurs variables, $f(x, y, z)$:

$$\mathrm{d}f(x, y, z) = \frac{\partial f}{\partial x}\mathrm{d}x + \frac{\partial f}{\partial y}\mathrm{d}y + \frac{\partial f}{\partial z}\mathrm{d}z \quad (5)$$

Fiche 7

et étendons ce résultat au calcul d'erreur en transformant df, dx, dy, dz en Δf, Δx, Δy, Δz respectivement et en prenant les valeurs absolues des dérivées partielles :

$$\Delta f(x, y, z) = \left|\frac{\partial f}{\partial x}\right|\Delta x + \left|\frac{\partial f}{\partial y}\right|\Delta y + \left|\frac{\partial f}{\partial z}\right|\Delta z \quad (6)$$

• **Addition, soustraction** Si l'on considère la fonction $f(x, y) = ax \pm by$, on a : $\frac{\partial f}{\partial x} = a$, $\frac{\partial f}{\partial y} = \pm b$, d'où l'on déduit $\Delta f = |a| \times \Delta x + |b| \times \Delta y$. L'erreur relative s'obtient aisément :

$$\Delta f / f = (|a| \times \Delta x + |b| \times \Delta y)/(ax \pm by) \quad (7)$$

• **Produit, quotient** Examinons le produit : $f(x, y) = axy$.

Nous avons $\frac{\partial f}{\partial x} = ay$, $\frac{\partial f}{\partial y} = ax$, d'où :

$$\Delta f = |a| \times (|y|\Delta x + |x|\,\Delta y) \text{ et } \Delta f / f = |\Delta x / x| + |\Delta y / y| \quad (8)$$

Le cas du quotient est différent. Soit $f(x, y) = ax/y$.

Nous avons : $\frac{\partial f}{\partial x} = (a/y)$, et $\frac{\partial f}{\partial y} = -(ax/y^2)$ d'où :

$$\Delta f(x, y) = |a| \times (|y|\Delta x + |x|\Delta y)/y^2, \text{ et } \Delta f / f = |\Delta x / x| + |\Delta y / y| \quad (9)$$

L'expression de l'erreur relative est identique pour le quotient et le produit.



Statistique et méthode des moindres carrés ordinaire (MCO)


Fiche 9

La moyenne arithmétique d'une variable x s'écrit : $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} x_i$ et, par conséquent : $\sum_{i=1}^{n} x_i = n\bar{x}$.

1. Variance et écart-type

Nous en donnons seulement les définitions afin de comprendre leurs utilisations dans la méthode MCO. Dans tout ce qui suit, nous considérons un ensemble de n valeurs associées $\{x_i, y_i\}$.

• **Variance $V(x)$** Elle est définie par :

$$V(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 \quad (1)$$

La relation suivante est souvent utilisée en statistique :

$$V(x) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i^2 - 2x_i\bar{x} + \bar{x}^2) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} (x_i^2 - \bar{x}^2) \quad (2)$$

• **Écart-type σ_x** Cette quantité est liée à la variance selon :

$$\sigma_x = \sqrt{V(x)} \quad (3)$$

2. La méthode des moindres carrés ordinaire (MCO)

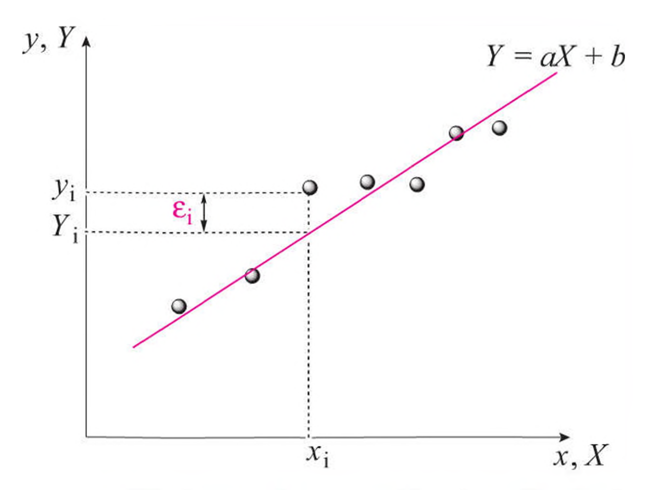
On cherche à joindre par une droite un ensemble de n points définis par les valeurs couplées $\{x_i, y_i\}$. Cette droite est de la forme $Y = aX + b$, X prenant toutes les valeurs x_i. Pour un point donné, nous définissons le « résidu » ε_i par l'expression : $\varepsilon_i = |y_i - Y_i|$ (figure). C'est l'écart entre la valeur y_i et celle qui est obtenue avec l'équation $Y_i = ax_i + b$. Il faut chercher le couple $\{a, b\}$ qui minimise l'expression :

$$R = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i^2 = \sum_{i=1}^{n} (y_i - (ax_i + b))^2 \quad (4)$$

Nous obtenons les valeurs suivantes :

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2} \quad (5)$$

$$\text{et } b = \bar{y} - a\bar{x} \quad (6)$$



3. Covariance et coefficient de corrélation linéaire

• **Covariance cov_{xy}** On la définit par : $cov_{xy} = a \times V(x)$ (7) où a est le coefficient de la droite trouvée précédemment.

De (2) et (6) nous tirons :

$$cov_{xy} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) \qquad (8)$$

• **Coefficient de corrélation linéaire r_{xy}**
Il est défini par :

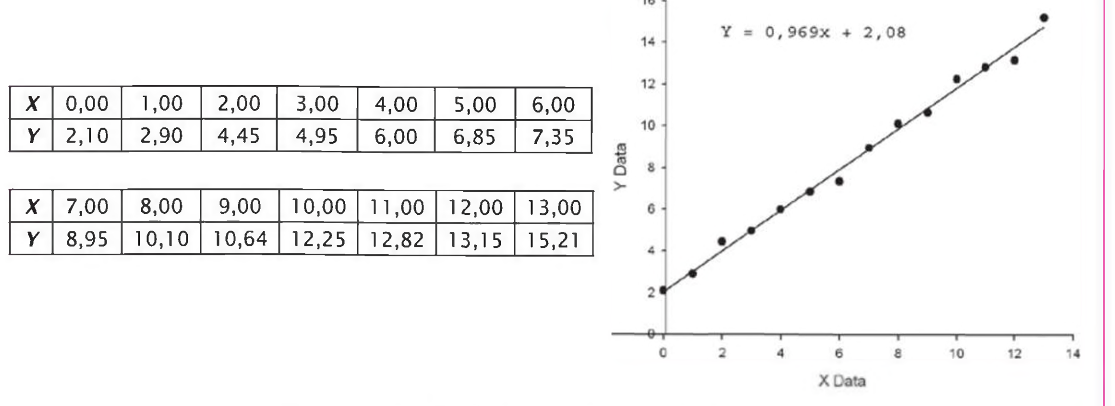
$$r_{xy} = \frac{cov_{xy}}{\sigma_x \sigma_y} \qquad (9)$$

où $\sigma_x = \sqrt{V(x)}$ et $\sigma_y = \sqrt{V(y)}$ d'après (3)

Ce nombre est compris entre 1 et –1. Si, en valeur absolue, il est proche de 1, la corrélation est bonne, s'il est faible, proche de 0, elle est mauvaise. En pratique, on considère que la corrélation est bonne si r_{xy} est supérieur à 0,866.

Exemple

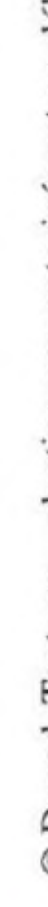
On considère l'ensemble de valeurs :



X	0,00	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00
Y	2,10	2,90	4,45	4,95	6,00	6,85	7,35

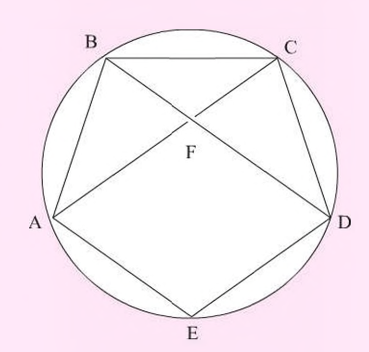
X	7,00	8,00	9,00	10,00	11,00	12,00	13,00
Y	8,95	10,10	10,64	12,25	12,82	13,15	15,21

Le calcul de a (0,969), b (2,08), r_{xy} (≈ 0,9) et le tracé de la droite sont effectués par des programmes accessibles sur une calculette.





D'Euclide à Fibonacci, histoire du nombre d'or φ



La première apparition de ce qui allait plus tard être appelé le « nombre d'or » se trouve définie implicitement dans le *Livre XIII* des *Éléments* d'**Euclide**, lors de l'étude du pentagone régulier. Le problème posé est le suivant comment partager un segment en deux parties, selon « *l'extrême et moyenne raison* » ? En d'autres termes, soit un segment AC et F entre ces points, comment placer F pour que l'on ait : AC/AF = AF/FC. La solution relève du génie d'Euclide.

Considérons le pentagone inscrit dans un cercle. Les triangles ABC et BFC sont isocèles et semblables d'où l'on tire : AC/AF = AF/FC. Nous pouvons calculer ce rapport qui nous donne la valeur du nombre d'or φ. En considérant des segments orientés, nous obtenons l'équation $AC^2 - AC{\cdot}AF - AF^2 = 0$. En divisant l'expression par AF^2 et en posant AC/AF = x, nous déduisons l'équation $x^2 - x - 1 = 0$ dont les racines sont : $x = (1 \pm \sqrt{5})/2$. Dans notre cas de figure nous obtenons AC/AF = 1,61810339887..., généralement tronqué à 1,618, valeur usuelle de φ. L'autre racine est φ' = 0,618. (Il est aisé de vérifier que φ·φ' = 1). Il existe à ce jour des milliers de traités relatifs au **nombre d'or** et à ses propriétés esthétiques. Gardons la tête froide, en dernier recours, il appartient à chacun de s'en faire une idée...

L'introduction des chiffres indo-arabes

Tout en utilisant les relations de proportion qui le définissent, Euclide n'a pas calculé le nombre φ. Un tel calcul numérique n'est possible qu'avec l'utilisation des nombres réels et l'utilisation des chiffres indo-arabes dans les écrits occidentaux ne date que des environs de l'an 1000. On en trouve la première apparition dans le *Codex Vigilianus*, apparu en 976 au monastère de Saint-Martin d'Albeda, appartenant alors au royaume de Pampelune. On attribue cette utilisation à l'influence de Gerbert d'Aurillac, (vers 950-1003) qui devint pape sous le nom de Sylvestre II, de 999 à 1003. Mais c'est à Leonardo Pisano (1175-1250) appelé **Fibonacci**, que l'on doit l'utilisation régulière de ces chiffres.

Des lapins au nombre d'or

C'est pour calculer la descendance régulière d'une famille de lapins que Fibonacci a défini sa fameuse suite : partant de deux nombres, 0 et 1 par exemple, on forme le suivant par addition des deux précédents : 0 1 1 2 3 5 8 13 21 34 55 89... Il est possible de montrer qu'à un ordre élevé, le rapport de deux nombres consécutifs est égal à φ.

Une remarque utile

Il est aisé d'obtenir une valeur proche de φ en remarquant que 8/5 = 1,6. Beaucoup de créateurs s'en servent sans passer par la valeur exacte de 1,618.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

1.1 Dans une réaction équilibrée, en comparant les réactifs et les produits, on a :

❑ **a**. une charge positive dans les réactifs et une charge négative dans les produits

❑ **b**. le même nombre d'atomes de chaque espèce

❑ **c**. le même nombre de molécules

1.2 Un radical possède :

❑ **a**. un nombre impair d'électrons

❑ **b**. une charge positive

❑ **c**. une charge négative

1.3 Dans le système international, l'unité de volume est :

❑ **a**. le litre

❑ **b**. le mètre cube

❑ **c**. la mole

1.4 Le sinus d'un angle somme, sin $(a + b)$, est égal à :

❑ **a**. $\sin a + \sin b$

❑ **b**. $\cos a + i \sin b$

❑ **c**. $\sin a \cos b + \sin b \cos a$

1.5 La dérivée d'un produit de deux fonctions, $(fg)'$, est égale à :

❑ **a**. $f'g + fg'$

❑ **b**. $f' \times g'$

❑ **c**. $ff' + gg'$

1.6 L'opérateur laplacien (Δ) est égal à :

❑ **a**. $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} \times \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} \times \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$

❑ **b**. $\dfrac{\partial}{\partial x} \times \dfrac{\partial}{\partial y} \times \dfrac{\partial}{\partial z}$

❑ **c**. $\dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$

1.7 Si m_O est la masse atomique de l'oxygène, la masse molaire du dioxygène (O_2) est égale à :

❑ **a**. $N_a \times m_O$

❑ **b**. $2 \times m_O$

❑ **c**. $2\, N_a \times m_O$

1.8 On trouve un centre d'inversion dans :

❑ **a**. l'ammoniac NH_3

❑ **b**. le méthane CH_4

❑ **c**. le dihydrogène H_2

Réponses

1.1 **b**. Il est de plus nécessaire, pour qu'une réaction soit équilibrée, que la charge globale des réactifs soit égale à celle des produits.

1.2 **a**. Une molécule qui porte une charge positive est un cation. Lorsqu'elle porte une charge négative, c'est un anion.

1.3 **b**. Cette unité dérive directement du mètre qui est une unité de base du SI.

1.4 **c**. Voir fiche 5 et exercice 1.11.

1.5 **a**. Voir fiche 6.

1.6 **c**. Voir fiche 7.

1.7 **c**. Le produit $N_a \times m_O$ est la masse molaire atomique de l'oxygène ; $2\,m_O$ est la masse moléculaire du dioxygène.

1.8 **c**. Ni l'ammoniac, ni le méthane ne possèdent de centre d'inversion.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 462)

Masse molaire : nombre d'Avogadro

1.1 Un grain de sable pèse approximativement 3 µg. Combien pèse 1 mol de grains de sable ?

1.2 Le volume de l'océan Atlantique est estimé à 323 700 000 km^3 et celui d'une cuillère à café est approximativement égal à 5 mL. Combien l'océan Atlantique contient-il de cuillères à café d'eau ? Comparer ce nombre à celui d'Avogadro.

1.3 Calculer la masse molaire des molécules suivantes :

$$H_2O, HCl, H_2CO_3, CH_3Br, CH_3OH, H_2O_2, PCl_5$$

On prendra les masses atomiques suivantes : H = 1 ; C = 12 ; O = 16 ; P = 31 ; Cl = 35,5 ; Br = 79,9.

Représentation

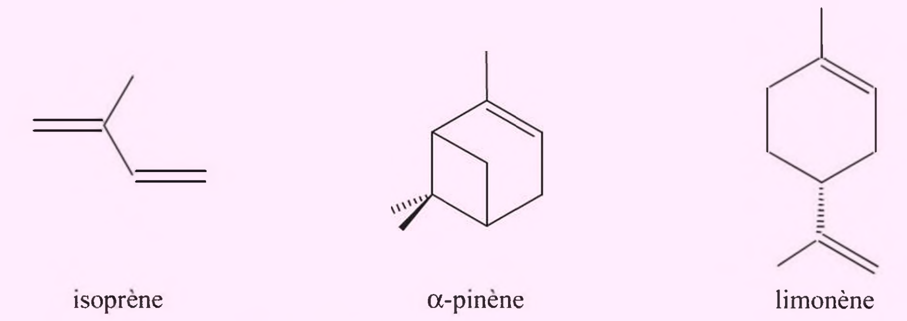
1.4 La molécule $AlCl_3$ est plane et tous les angles Cl-Al-Cl sont égaux. Représenter cette molécule dans le plan de la feuille et dans un plan perpendiculaire.

1.5 Représenter la molécule d'allène $H_2C{=}C{=}CH_2$ sachant que l'enchaînement des atomes de carbone est linéaire et que les deux groupes CH_2 terminaux sont dans deux plans perpendiculaires.

1.6 Donner la formule brute de l'isoprène dont la représentation conventionnelle est donnée ci-dessous.

1.7 Même question pour l'α-pinène, constituant présent dans la menthe, la lavande ou le gingembre.

1.8 Même question pour le limonène qui est la molécule donnant le parfum d'orange ou de citron.



isoprène α-pinène limonène

Équations aux dimensions

1.9 Définir les unités de la permitivité du vide ε_0 à partir de l'équation $F = qq'/(4\pi\varepsilon_0 d^2)$. La force F a pour dimension masse × accélération, soit $kg{\cdot}m{\cdot}s^{-2}$. Les charges q et q' sont mesuré en coulombs dont les unités sont : 1 C = 1 seconde × 1 ampère : s·A.

1.10 Dans l'échelle de Mulliken, l'électronégativité χ d'un élément A est définie de la façon suivante :

$$\chi(A) = K\,(PI(A) + EA(A)).$$

Où *PI*(A) et *EA*(A) sont des énergies représentant respectivement le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'élément considéré.

Sachant que l'électronégativité ne possède pas de dimension, déterminer celle de la constante K.

1.11 Une fonction d'onde Ψ définit la probabilité de présence δP d'une particule dans un petit volume δV selon la relation :

$$\delta P = \Psi^2 \times \delta V$$

La probabilité δP n'ayant pas de dimension, déterminer celle de la fonction d'onde.

Fonctions mathématiques

1.12 On cherche ici à retrouver les expressions des sinus et cosinus impliquant des angles somme à partir de l'expression exponentielle. On rappelle que $e^{ia} = \cos a + i \sin a$.

a) Exprimer $e^{i(a+b)}$ en fonction de e^{ia} et de e^{ib}.

b) Développer l'expression précédente en faisant apparaître les fonctions sinus et cosinus des angles a et b.

c) En déduire les expressions de $\sin(a + b)$ et $\cos(a + b)$ par identification des parties réelles et imaginaires.

1.13 Mêmes questions pour les sinus et cosinus de l'angle $(a - b)$.

1.14 Déduire des relations précédentes les expressions de sinus et cosinus des angles $(\pi - a)$ et $(\pi + a)$ en fonction de $\sin a$ et $\cos a$.

1.15 On cherche à retrouver les expressions des dérivées des fonctions sinus et cosinus en utilisant l'expression exponentielle :

$$e^{ix} = \cos x + i \sin x$$

a) Dériver la fonction e^{ix} par rapport à x dans l'expression précédente.

b) En déduire les expressions des fonctions dérivées de $\sin x$ et $\cos x$ en identifiant les parties réelles et imaginaires dans la relation obtenue.

1.16 Montrer que le graphe de la fonction gaussienne $f(x) = e^{-x^2}$ présente une tangente horizontale en $x = 0$.

1.17 Montrer que l'intégrale $\int_0^{2\pi} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) dx$ est égale à 0.

1.18 On s'intéresse à la fonction $f(x) = (2 - x)\, e^{-ax}$

où a est une constante.

a) Établir le sens de variation de cette fonction pour x variant de 0 à $+\infty$.

b) En déduire le graphe de $f(x)$ en fonction de x. Où cette fonction s'annule-t-elle ?

Symétries

1.19 Donner les éléments de symétrie de la molécule d'éthylène C_2H_4. On précise qu'il y a trois plans, trois axes et un centre.

1.20 Donner les éléments de symétrie de la molécule d'ammoniac NH_3. On précise qu'il y a trois plans et un axe.

Chapitre 2

Atomistique



Objectifs

Ce chapitre aborde l'ensemble des propriétés des atomes, principalement dans le cadre de la mécanique quantique. Dans un premier temps nous traitons de l'atome isolé (fiches 11 à 15) en commençant par décrire la formation des atomes au sein de l'Univers ainsi que leur constitution à partir des composants élémentaires, protons, neutrons et électrons. L'existence et les principales propriétés des isotopes sont abordées ainsi que quelques applications, notamment en médecine.

Dans un second temps nous décrivons l'atome en tant qu'objet quantique (fiches 16 à 21) avec une introduction aux grands axiomes de la mécanique quantique. Suit une présentation du modèle de l'atome de Bohr et des grands principes de quantification de l'énergie. Nous traitons également le concept fondamental d'atome hydrogénoïde qui permet de définir les nombres quantiques.

À l'aide de ces nombres quantiques nous abordons dans un dernier temps le concept d'orbitale atomique et les grandeurs physiques associées (fiches 22 à 32) qui permettent d'établir la structure électronique de tous les éléments. Nous présentons les principales propriétés associées aux OA : potentiel d'ionisation, affinité électronique, électronégativité. Cette partie se conclut par la description des grandes familles de la table de Mendeleïev.

Les bonus web sur www.chimie-générale.net

- Testez vos connaissances sur ce chapitre avec le quiz en ligne corrigé et commenté !
- Retrouvez un focus supplémentaire sur la découverte de la classification périodique.



Les atomes

1. L'Univers : une immensité presque vide

Pour nous familiariser, commençons par quelques très grands nombres. Ces derniers résultent d'approximations couramment admises :

- l'Univers contient environ 10^{80} atomes (à titre indicatif, un homme de 80 kg contient $3{,}5 \times 10^{27}$ atomes) ;
- il est admis que son rayon est voisin de $1{,}32 \times 10^{26}$ m, ce qui conduit à un volume de 3×10^{80} m^3 ;
- sa masse, rapportée à la matière ordinaire, est estimée à 10^{53} kg.

Les nombres précédents conduisent à la présence moyenne de trois **nucléons** (proton ou neutron) par mètre cube. Ce nombre très faible est contraire à l'intuition usuelle qui considère que l'Univers est rempli de milliards de galaxies. En réalité, ces corps massifs sont séparés par d'immenses espaces à peu près vides.

La masse du Soleil est de 2×10^{30} kg. L'Univers contient, pour l'essentiel, environ 10^{23} étoiles moyennes, analogues au Soleil. Ce nombre est presque égal au nombre d'Avogadro ($6{,}022 \times 10^{23}$). Nous en concluons que dans 3 g d'eau (1/6 de mole, soit 10^{23} molécules), il y a à peu près autant de molécules que d'étoiles dans l'Univers.


Fiche 2

2. La fabrication des atomes

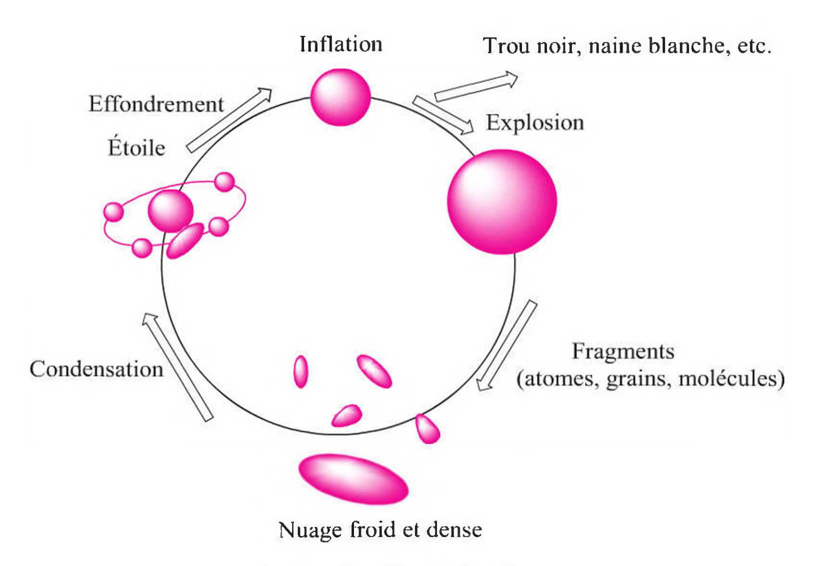
Dans l'Univers actuel, l'hydrogène (H) représente environ 76 % de la matière présente et l'hélium (He) compte pour 23 %. Tous les autres atomes ne constituent qu'environ 1 % de la masse totale. Les premiers atomes légers (H, He, et pour partie le lithium, Li) ont été formés dès les débuts de l'Univers.

Dans la théorie standard du Big Bang, l'hydrogène et l'hélium sont formés entre une seconde et quelques minutes après l'inflation initiale.

300 000 ans après le Big Bang, les noyaux atomiques peuvent capturer les électrons de façon stable. Le rayonnement devient distinct de la matière et sa trace se retrouve dans le fameux « rayonnement fossile ».

Les atomes plus lourds sont formés dans les étoiles massives selon un cycle identique à celui qui a donné naissance au système solaire :

- condensation rapide d'un nuage diffus ;
- évolution de l'étoile qui consomme le combustible atomique (essentiellement l'hydrogène) ;
- quand le combustible se raréfie, l'étoile s'effondre, des atomes lourds sont formés par condensation ;
- l'étoile explose et disperse les atomes formés.



Le cycle d'une étoile

3. Les atomes sur Terre

La composition de la Terre diffère radicalement de celle de l'Univers qui nous entoure. Nous vivons sur une planète où les atomes « lourds » sont majoritairement présents. Le tableau suivant donne la composition de la croûte terrestre.

Élément	Symbole	% en nombre d'atomes
Oxygène	O	62,6
Silicium	Si	21,2
Aluminium	Al	6,5
Sodium	Na	2
Fer, calcium	Fe, Ca	< 2 %
Magnésium	Mg	< 2 %
Autres (y compris le carbone, l'azote, le phosphore)		< 4 %

L'essentiel de l'hydrogène sur Terre se trouve sous forme d'eau (H_2O). Les gaz rares (hélium, argon, néon) sont dispersés dans l'atmosphère.

La table précédente montre que la Terre est constituée en grande partie de dérivés du silicium et de l'oxygène, en particulier de roches silicatées. Ces dernières se trouvent à l'état solide en surface et liquide ou pâteux dans le manteau profond. Le noyau central est constitué majoritairement de fer. La couche la plus externe où nous vivons comporte par endroits une faible couverture végétale, composée pour l'essentiel par des hydrates de carbone.


Fiches 53, 64



Les éléments

1. La composition du noyau atomique

Pour l'usage du chimiste, le noyau atomique est composé de protons (p) et de neutrons (n).

Les nucléons

Les protons et les neutrons formant les noyaux atomiques sont appelés **nucléons**.

Un atome est caractérisé par son nombre de protons (Z) et de nucléons (A). Il s'écrit sous la forme : ${}^{A}_{Z}X$. Z est le nombre de protons, A est égal à la somme du nombre de protons (Z) et de neutrons (N) présents. Dans l'espèce neutre, le nombre d'électrons est égal au nombre de protons.


Fiche 188

Dans la suite du texte, nous utiliserons le plus souvent les termes **atomes** (Z donné pour l'élément neutre) et **isotopes** (N variable pour Z donné).

L'unité de masse atomique (u ou parfois u.m.a.)

La masse de référence est celle de l'isotope ${}^{12}_{6}C$ du carbone auquel est attribuée la masse molaire 12 g. Cela signifie que 12 g de cet élément contiennent un nombre d'atomes égal au nombre d'Avogadro ($N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}). Pour exprimer les masses molaires des autres atomes, on utilise comme référence une masse égale à 1/12 (soit 1 g) de celle du carbone. On définit ensuite l'unité de masse atomique, u souvent écrite u.m.a., par le quotient 1 g/N_A (N_A étant le nombre d'Avogadro). Cette unité est également appelée le Dalton (Da), mais cette dénomination est surtout employée pour définir les masses molaires des macromolécules.

Fiche 2

1 u (ou 1 u.m.a. ou encore 1 Dalton) = $1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg

2. Le proton, le neutron et l'électron

Les masses de ces trois particules sont données (en kg et en u) dans le tableau suivant :

	Masse (kg)	Masse (u)
Proton	$1{,}6726 \times 10^{-27}$	1,00727
Neutron	$1{,}6748 \times 10^{-27}$	1,00867
Électron	$9{,}1094 \times 10^{-31}$	$5{,}4862 \times 10^{-4}$
masse du proton/masse de l'électron = 1 836		


Fiche 4

Le neutron ne porte pas de charge ; la charge **positive** du proton et la charge **négative** de l'électron sont égales en valeur absolue : $1{,}6022 \times 10^{-19}$ C (Coulomb).

Les masses du proton et du neutron sont très voisines et, souvent, elles sont considérées égales à 1 u. Dans les calculs d'énergie précis, il faut prendre les valeurs données avec au moins quatre chiffres significatifs.

3. Les masses atomiques relatives

Les masses atomiques relatives de tous les éléments sont définies comme le rapport de la masse de l'élément considéré au 1/12 de la masse de ^{12}C. Ce sont donc des rapports sans dimension. Ce ne sont pas toujours des nombres entiers car les masses de définition ne sont pas entières et de nombreux éléments comportent des isotopes en proportions variables.


Fiche 188

4. Les isotopes

Les isotopes d'un élément donné (Z fixe) comportent un nombre de neutrons variable. Pour écrire leur formule de manière simplifiée, on utilise généralement le symbole de l'élément en ne précisant que le nombre A (égal à $Z + N$, voir plus haut).


Fiches 14, 15

Exemples

L'hydrogène et le carbone

L'élément hydrogène (masse relative 1,008) comporte trois isotopes qui portent des noms différents, ce qui constitue une exception. Ces isotopes sont : l'hydrogène $^{1}_{1}H$, qui constitue 99,985 % de l'élément naturel, le deutérium $^{2}_{1}D$, comptant pour 0,015 % et le tritium $^{3}_{1}T$, élément instable, formé à l'état de traces.

Le carbone naturel (masse 12,010) comporte trois isotopes : ^{12}C (98,89 %), ^{13}C (1,11 %), ^{14}C (traces, radioactif).


Exercices 2.1-2.3

Le lithium

Le lithium comporte deux isotopes $^{6}_{3}Li$ (masse 6,015 ; 7,42 %) et $^{7}_{3}Li$ (masse 7,016 ; 92,58 %). Sa masse calculée est donc : 6,015 × (7,42/100) + 7,016 × (92,58/100) = 6,94. Cette valeur est celle généralement donnée dans les tables. Le même type de calcul peut être répété pour la plupart des éléments. Un grand nombre de chiffres significatifs est utilisé par les physiciens mais, en chimie, on n'utilise généralement que des valeurs arrondies, avec au plus quatre chiffres significatifs. Par exemple, pour le chlore (Z = 17), on donne dans les tables usuelles une masse égale à 35,45.

Fiche 188



Énergétique du noyau atomique

1. Stabilité du noyau atomique. Défaut de masse

Les nucléons sont liés par une force très puissante, l'interaction forte, qui assure la cohésion des noyaux. L'énergie correspondant à cette cohésion s'exprime par le **défaut de masse** (*Dm*) qui est une grandeur positive. En effet, la masse d'un noyau atomique est inférieure à la somme des masses des nucléons qui la composent. Ceci s'écrit de la façon suivante :

$$M(A,Z) = Z \times (\text{masse du proton}) + (A - Z) \times (\text{masse du neutron}) - Dm$$

L'équivalence entre défaut de masse et énergie est liée par la relation d'Einstein : $E = Dmc^2$. Si nous écrivons cette égalité avec les conventions d'une réaction chimique, nous avons :

$${}^{A}_{Z}\text{X} + Dm \rightarrow Z \text{ protons} + (A - Z) \text{ neutrons} + Z \text{ électrons}$$

Dm étant positive, il faut donc fournir de l'énergie pour rompre le noyau en ses constituants. Réciproquement, le noyau formé est plus stable que ses constituants isolés.

Exemple

Calcul du défaut de masse pour l'hélium

Le noyau de l'hélium ${}^{4}_{2}\text{He}$ est formé de deux protons et deux neutrons et sa masse exacte est 4,0026 u. Nous avons donc, pour un atome d'hélium, en unité de masse atomique : 4,0026 u = 2 × 1,0074 + 2 × 1,0086 – *Dm*.

D'où *Dm* = 0,0294 u.

Transformée en kilogrammes (en rappelant que 1 u = $1{,}6605 \times 10^{-27}$ kg), cette valeur donne :

$$Dm = 0{,}0294 \times 1{,}6605 \times 10^{-27} = 4{,}98 \times 10^{-29} \text{ kg}.$$

L'énergie correspondant à cette masse est alors :

$$E(Dm) = 4{,}98 \times 10^{-29} \times (3 \times 10^{8})^2 = 4{,}48 \times 10^{-12} \text{ J par noyau.}$$

Rapportée à une mole, cette énergie devient $4{,}48 \times 10^{-12} \times 6{,}022 \times 10^{23} = 2{,}7 \times 10^{12}\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.

C'est l'énergie qu'il faudrait fournir pour séparer une mole d'hélium en ses nucléons. Elle correspond à la combustion de 64 t de pétrole. Dans le cas des atomes légers, il n'est pas tenu compte de la masse des électrons dans le calcul de *Dm*, ce qui ne conduit qu'à une légère approximation.

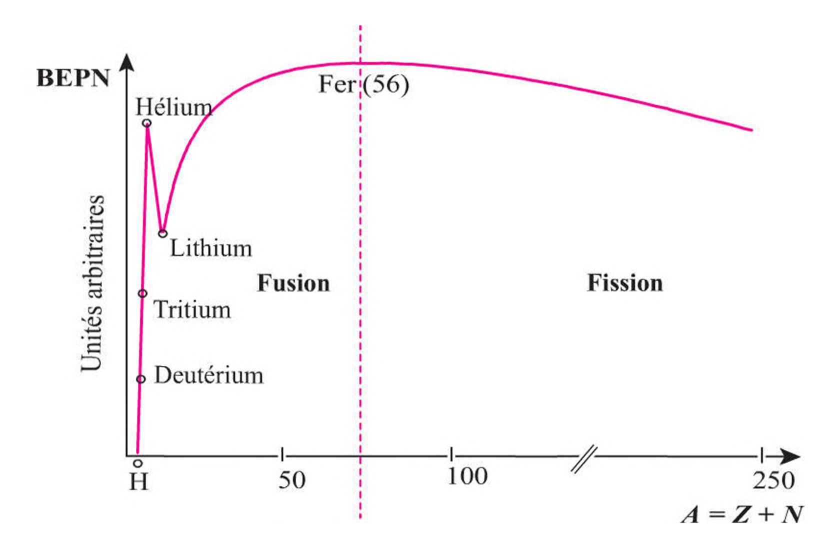
2. Énergie de liaison par nucléon

L'énergie libérée par la formation du noyau dépend du nombre de nucléons liés dans l'atome. Il est pratique de rapporter cette énergie à un seul nucléon. Cette énergie est appelée en anglais : *Binding Energy Per Nucleon*, **BEPN**. Cela revient à diviser l'énergie associée au défaut de masse par le nombre de nucléons (*A*).


Exercice 2.4

$$\text{Énergie de liaison par nucléon (BEPN)} = c^2 \times Dm/A$$

Dans le cas de l'hélium traité au paragraphe précédent, cette énergie est égale à : $1/4(4{,}48 \times 10^{-12})$ J = $1{,}12 \times 10^{-12}$ J par nucléon. La courbe suivante montre la variation de la BEPN en fonction du nombre de nucléons *A*. L'échelle d'énergie retenue est arbitraire, car ce qui importe est la description des grandes tendances relatives pour l'ensemble des éléments.



Variation de la BEPN en fonction du nombre de nucléons (unité d'énergie arbitraire)

La courbe précédente est appelée **courbe d'Aston**. L'énergie de liaison croît rapidement à partir de l'hydrogène (pas d'énergie de liaison) pour monter jusqu'à la valeur de l'hélium. La courbe redescend pour le lithium puis monte régulièrement pour culminer dans la région des métaux comme le fer et le cuivre. Elle redescend lentement quand *Z* croît. Cela permet de distinguer deux grandes zones, séparées par une ligne aux traits pointillés dans la figure :

- pour les éléments légers, il est possible de gagner beaucoup d'énergie lors de la fusion des nucléons ;
- pour les éléments lourds, c'est à l'inverse la fission qui va libérer de l'énergie. Les noyaux très lourds sont moins stables que des fragments de masse moindre séparés.

L'exploitation de l'énergie nucléaire utilise la seconde possibilité. La fusion contrôlée des atomes légers n'est pas maîtrisée à cette heure. Elle est toutefois réalisée dans les bombes dites « H ». Dans les étoiles et en particulier dans le Soleil, la fusion de l'hydrogène donnant de l'hélium est réalisée à très grande échelle.


Fiche 11

Nous pouvons comprendre à l'aide du graphe d'Aston comment les atomes lourds se forment dans les étoiles à partir des nucléons, par condensations successives. Dans un premier temps, la pression et la température très élevées initient les réactions de fusion, qui, à leur tour, dégagent de l'énergie et entretiennent le processus. Quand l'hydrogène et les matériaux légers sont consommés, l'étoile se condense, puis explose. C'est au cours de ce processus que les éléments lourds sont synthétisés à partir des fragments plus légers formés dans la phase de combustion. Ils sont ensuite répartis dans un nuage qui pourra, à son tour, se condenser pour conduire à une autre phase du même type. Les éléments relativement lourds, dont nous sommes constitués, proviennent d'un ou plusieurs cycles de ce genre et non des débuts de l'Univers.



La radioactivité

Dans cette fiche, nous n'abordons que la désintégration radioactive naturelle, et non les transmutations radioactives créées artificiellement. Ces dernières permettent, par exemple, de créer des éléments à courte durée de vie utilisés en biologie ou en médecine. Nous n'étudierons pas non plus les processus mis en jeu dans la fission nucléaire.

1. Les principes de conservation

Dans les processus à masse totale constante, le nombre de nucléons A est constant et la charge totale reste constante.

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A_1}_{Z_1}M + {}^{A_2}_{Z_2}N + h\nu \text{ avec } A = A_1 + A_2 $$

La réaction de désintégration peut s'accompagner de l'émission de photons (masse nulle) de haute énergie, appelés **rayons** γ. Les particules émises possèdent généralement une grande énergie ; en traversant la matière, elles arrachent des électrons aux atomes, en les ionisant. On distingue deux grands types de radiations ionisantes :

- **Émission β** Elle résulte de l'émission d'un électron β^- ou d'un positon β^+ (ce dernier est l'antiparticule de l'électron).
- **Émission α** Elle consiste en l'émission d'un atome d'hélium.

Ces processus fondamentaux sont détaillés au paragraphe suivant. D'autres particules peuvent être émises, tels les neutrinos ou antineutrinos, processus que nous n'étudierons pas.

2. Les grands types de décomposition radioactive

- **Émission d'un électron β^-** Elle s'accompagne de la transformation d'un neutron en proton avec émission d'un électron afin de respecter la conservation de la charge totale :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A}_{Z+1}\mathrm{Y} + e^- $$

- **Émission d'un positon β^+** Un proton se transforme en neutron avec émission d'un positon (appelé aussi positron) pour conserver la charge totale :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A}_{Z-1}\mathrm{W} + e^+ $$


Exercice 2.5

- **Émission α** Un atome d'hélium est émis, le noyau perd deux protons, deux neutrons et deux électrons :

$$ {}^{A}_{Z}\mathrm{X} \rightarrow {}^{A-4}_{Z-2}\mathrm{Q} + {}^{4}_{2}\mathrm{He} $$

3. Pouvoir de pénétration des particules émises

Les particules α, massives, sont arrêtées par une simple feuille de papier. Les particules β sont plus pénétrantes et sont arrêtées par une feuille métallique légère, peu épaisse, d'aluminium par exemple.

Les rayons γ sont des radiations émises lors de certains processus mettant en jeu des atomes lourds. Ce rayonnement est très pénétrant. On peut le considérer comme un rayonnement X de très haute énergie. Il n'est arrêté que par des plaques de plomb épaisses.

4. Cinétique de désintégration, temps de demi-vie, période d'un élément radioactif

La loi de décomposition d'un élément radioactif est obtenue très simplement en considérant que le nombre de noyaux qui se transforment est proportionnel au nombre d'atomes non transformés présents. Soit dX le nombre d'atomes radioactifs qui se transforment pendant le temps dt. Nous avons la relation $dX = -kX\,dt$ où k est une constante. Le signe moins provient du fait que la quantité de X décroît. L'équation réarrangée conduit à : $dX/X = -k\,dt$, soit, en intégrant : $\ln X = -kt + C$. Pour $t = 0$, $\ln X = C = \ln X_0$. En réarrangeant les termes, il vient : $\ln(X/X_0) = -kt$, ce qu'on écrit généralement sous la forme :


Fiche 6

Fiche 154

$$X = X_0 e^{-kt}$$

Considérons le cas où la moitié de X_0 a été consommée. L'équation précédente donne :

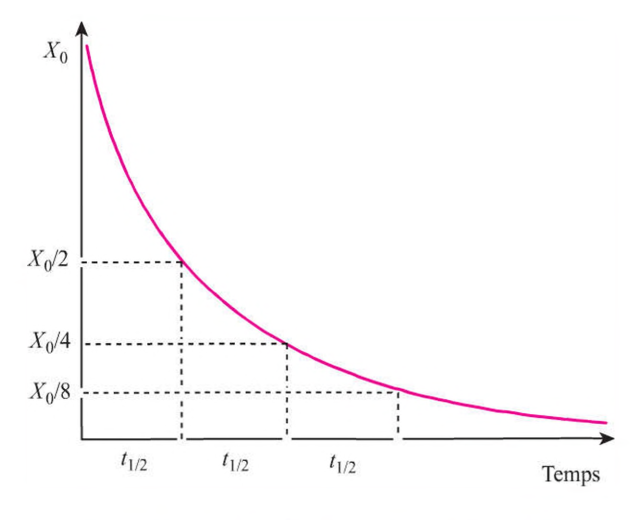
$$X_0/2 = X_0 e^{(-kt_{1/2})}$$

On en déduit le temps $t_{1/2}$ nécessaire à la décomposition de la moitié de l'échantillon qui est appelé **temps de demi-vie** ou **période**.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

La courbe suivante montre que, d'une façon générale, le temps de demi-vie ne dépend pas du nombre initial de noyaux ; c'est une grandeur caractéristique de l'élément considéré.


Fiche 190



Variation de X en fonction du temps

Fiche 190
Chapitre 8

Fiche 14
QCM
Exercices
2. Atomistique



Les isotopes


Chapitre 8

Les applications de la radioactivité et des propriétés des isotopes sont innombrables dans tous les domaines de la chimie, de la médecine et bien entendu de l'industrie. Nous n'en donnons que quelques exemples choisis parmi des centaines disponibles.

1. Le marquage isotopique

Son principe est très simple : il consiste à remplacer, généralement par synthèse, un atome précis d'une molécule par un de ses isotopes. Il est ensuite possible de suivre la molécule « marquée » dans un processus biologique ou chimique et d'analyser le cheminement de l'isotope par l'analyse des produits formés. Le suivi des transformations des molécules marquées est facilité si l'atome introduit est radioactif, car sa trace est aisée à étudier. Nous en verrons des exemples en biologie et en médecine dans les paragraphes suivants.

Exemple

Effet isotopique du deutérium

Considérons deux molécules AH et AD impliquées dans une réaction au cours de laquelle ces liaisons sont rompues. Soient k_H et k_D les constantes de vitesse mesurées dans les deux cas : le rapport k_H/k_D mesure l'effet isotopique. Ce rapport est généralement supérieur à 1 car la liaison A–H est légèrement plus faible que la liaison A–D. Ce phénomène est moins marqué avec des atomes plus lourds. Il est maximal en phase gazeuse et joue un grand rôle dans l'exploration de l'univers.

2. La datation au ^{14}C

L'isotope $^{14}_{6}C$ est un émetteur β^- (émission d'un électron). La période du ^{14}C est égale à 5 760 ans, ce qui permet de dater des objets relativement récents. Le principe de la mesure est qu'un objet qui a été enfoui perd sa radioactivité plus rapidement qu'un objet exposé à l'air libre. En effet, à l'air libre, le ^{14}C se régénère par interaction de la haute atmosphère avec les rayons cosmiques. Cet échange n'a plus lieu si l'objet est isolé.

Exemple


Exemple 2.6

Fiche 14

Un gramme d'un échantillon de carbone provenant d'un objet ancien donne 10 000 désintégrations en 24 heures et un gramme de carbone actuel en donne 22 080. En utilisant les équations de la fiche 14, nous avons :

$$t = -\frac{1}{k}\ln\left(\frac{N}{N_0}\right)$$

La constante k est tirée de : $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$ avec $t_{1/2} = 5\,760$ ans

D'où :

$$t = -\frac{t_{1/2}}{\ln 2}\ln\frac{10\,000}{22\,080} = -\frac{5\,760}{0{,}6931}\times -0{,}7921 = 8{,}312\times 0{,}7921 \approx 6\,582 \text{ ans}$$

Dans ce type de calcul, il faut tenir compte de la masse de l'échantillon et prendre le nombre de désintégrations de la même masse de référence.

Il est également possible de préparer des quantités notables de ^{14}C dans une pile atomique par bombardement de l'azote par des neutrons lents selon le processus :

$$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{6}C + ^{1}_{1}H$$

3. Utilisation des isotopes radioactifs en médecine

Elles sont innombrables et il faut distinguer deux types d'utilisation :

- l'emploi thérapeutique par ingestion de substance radioactive pour traiter une cible précise par l'action des particules ou des rayonnements émis ;
- l'emploi en imagerie pour suivre l'assimilation d'une substance radioactive dans l'organisme.

4. Quelques exemples d'application

• **L'oxygène** $^{18}_{8}O$ est un isotope stable, très employé en biochimie comme marqueur de molécules.

• **L'iode** L'isotope $^{131}_{53}I$ est un émetteur β^- qui a une période de 8,02 j. Il est surtout utilisé dans le traitement de certaines affections d'hyperthyroïdie et certains cancers de la thyroïde. L'isotope $^{123}_{53}I$, avec une période de 13 h est un émetteur γ. Il est surtout utilisé en imagerie.

• **Le technétium $^{99m}_{43}Tc$** L'isotope $^{99m}_{43}Tc$ (m signifie « métastable ») a une période de 6 h. Il libère des photons γ capables de traverser les tissus sans les léser et d'être détectés à l'extérieur du corps. Il est utilisé sous la forme d'un sel soluble TcO_4Na. L'anion TcO_4^- se comporte comme les anions chlorure (Cl^-) ou iodure (I^-), ce qui permet de suivre son trajet dans l'organisme où il pénètre aisément. Il est surtout utilisé comme marqueur de molécules biologiques. C'est l'élément radioactif le plus utilisé en imagerie médicale.

• **Le cobalt $^{60}_{27}Co$** Avec une période de 5,27 ans, le $^{60}_{27}Co$, émetteur de rayons γ, a été longtemps employé en radiothérapie, mais il est maintenant remplacé par des sources de rayonnement X moins énergétiques. Il est en revanche très largement utilisé pour la stérilisation des objets et des denrées. Il sert aussi dans l'industrie pour l'analyse des métaux.

5. La résonance magnétique nucléaire (RMN)

Certains éléments naturels ou isotopes non radioactifs sont identifiables en RMN. Parmi les plus courants citons : $^{1}_{1}H$, $^{13}_{6}C$, $^{15}_{7}N$ $^{19}_{9}F$, $^{31}_{15}P$, $^{103}_{45}Rh$. L'hydrogène est le plus utilisé. L'étude des résonances du $^{13}_{6}C$ à l'état de trace (1,1 %) dans le carbone naturel exige une technique spéciale d'accumulation du signal. L'imagerie par résonance magnétique (IRM) n'est autre que la RMN appliquée à l'étude de l'humain.


Chapitre 9



L'équation de Schrödinger

L'étude de particules microscopiques telles que les électrons a montré que celles-ci présentent un comportement différent de ce qui est observé à l'échelle macroscopique : dans l'atome d'hydrogène par exemple, l'énergie de l'électron ne peut prendre que des valeurs discrètes. On dit alors qu'elle est **quantifiée**. Ce résultat ne peut pas s'expliquer à l'aide de la mécanique classique ; une nouvelle mécanique a alors été élaborée afin de rationaliser ces observations. Il s'agit de la mécanique quantique dont l'équation fondamentale est l'équation de Schrödinger, du nom du physicien qui l'a établie.

Les traitements mathématiques associés à la résolution de cette équation sont souvent assez complexes et seront présentés de façon très succincte dans la suite de cet ouvrage.

1. La fonction d'onde

Une étape fondatrice est effectuée par Louis de Broglie en 1924 afin de décrire les propriétés expérimentales des électrons : à tout électron possédant une quantité de mouvement $p = mv$, il associe une longueur d'onde λ telle que $\lambda = h/p$ (h constante de Planck).

À partir de ce postulat de base, les particules sont dès lors considérées comme possédant une double nature : corpusculaire (via la masse m) et ondulatoire (via la longueur d'onde λ).

Selon un deuxième postulat, l'état physique d'une particule ou d'un ensemble de particules est entièrement décrit par une fonction d'onde $\Psi(x, y, z)$. Cette fonction doit posséder des dérivées première et seconde continues en tout point par rapport à l'ensemble des variables.

La signification physique d'une fonction d'onde

La fonction Ψ n'est pas directement observable et seul son carré a une signification physique. En effet, le produit $\Psi^2\,dv$ représente la densité de probabilité de trouver la particule considérée dans le volume dv. La fonction Ψ est dite « normalisée » si l'intégrale suivante, étendue à toutes les variables, sur un volume infini est égale à l'unité : $\int \Psi^2\,dv = 1$. Cela signifie que la probabilité de trouver la particule, calculée sur tout l'espace, est égale à 1 ce qui revient à la certitude.

La dimension d'une fonction d'onde


Fiche 4

$\Psi^2\,dv$ étant une probabilité, c'est une grandeur sans dimension. En conséquence, $\int \Psi^2\,dv$ ayant la dimension d'un nombre et dv celle d'un volume (L^3), il s'ensuit que Ψ a pour dimension $L^{-3/2}$ (ou $1/\sqrt{L^3}$).

2. Les principes de correspondance entre mécanique classique et quantique

À toute quantité de la mécanique classique est associé un opérateur quantique obtenu en effectuant les substitutions suivantes :

Variable	Mécanique classique	Mécanique quantique
Coordonnée	x, y, z	x, y, z (multiplié par)
Quantité de mouvement	$p = mv$	$p_x = -(ih/2\pi)\partial/\partial x$
		$p_y = -(ih/2\pi)\partial/\partial y$
		$p_z = -(ih/2\pi)\partial/\partial z)$

On obtient l'opérateur quantique en remplaçant dans l'opérateur classique tous les termes par leur équivalent. L'opérateur hamiltonien H, associé à l'énergie, revêt à cet effet un intérêt particulier.

3. L'opérateur hamiltonien

Considérons un électron de masse m se mouvant dans une seule direction, x. L'énergie totale classique est de la forme $E = T + V$, où T est l'énergie cinétique et V l'énergie potentielle. En mécanique quantique, l'opérateur associé à l'énergie est l'hamiltonien $H = T + V$ où T et V sont deux opérateurs dont l'expression est la suivante :

• **L'énergie cinétique** En mécanique classique nous avons : $T = \frac{1}{2}mv^2$, soit $T = \left(\frac{1}{2m}\right)p^2$. D'après le paragraphe 2, l'équivalent quantique est :

$$T = \left(\frac{1}{2m}\right)\left(\frac{-ih}{2\pi}\right)^2\left(\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}$$

Cette expression se généralise au cas à trois dimensions selon : $T = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2$.

Dans cette équation, ∇^2 est l'opérateur laplacien qui s'écrit :


Fiche 7

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

• **L'énergie potentielle** L'énergie potentielle ne dépend que des coordonnées x, y, z de la particule. En conséquence, l'opérateur V garde une forme analogue en mécanique quantique.

4. L'équation de Schrödinger pour une particule

Elle est associée à l'énergie E du système considéré. L'opérateur H agit sur la fonction d'onde Ψ selon : $H\Psi = E\Psi$, soit : $(T + V)\Psi = E\Psi$, ce qui, compte tenu des résultats précédents, se ramène à :

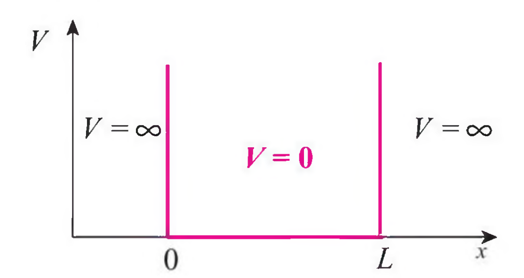
$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \quad {}^2\Psi + V\Psi = E\Psi$$

Cette forme mathématique est appelée équation de Schrödinger. Des exemples d'applications simples sont donnés dans les fiches suivantes.



La particule dans une boîte

L'exemple qui suit est destiné à montrer comment on peut utiliser les traitements mathématiques dérivant des postulats de la mécanique quantique dans un cas simple.
Considérons une particule de masse m astreinte à se mouvoir sur un segment de longueur L. Posons que l'énergie potentielle V est nulle entre 0 et L et infinie ailleurs.



1. Calcul de l'énergie

Entre 0 et L, l'équation de Schrödinger pour la particule ne contient que l'énergie cinétique ($V = 0$) et s'écrit en fonction de x :


Fiche 16

$$H\Psi = E\Psi \text{ soit : } -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi \quad (1)$$

Les solutions générales, qui dépendent d'un paramètre k, sont de la forme :

$$\Psi_k = A \sin kx + B \cos kx \quad (2)$$

$$\text{on en déduit } E_k = \frac{k^2 h^2}{8\pi^2 m} \quad (3)$$

Les fonctions d'onde Ψ_k doivent satisfaire à des conditions aux limites : elles doivent être nulles quand V est infini car le système n'aurait alors plus de sens physique. Cela entraîne que, par continuité, $\Psi_k = 0$ quand $x = 0$ ou L. Quand $x = 0$, nous avons $\sin kx = 0$ et $\cos kx = 1$, il faut donc que $B = 0$. Quand $x = L$, il faut que $A \sin kL = 0$ et donc : $kL = n\pi$, avec n entier ($n = 1, 2\ldots$). Le vecteur d'onde est donc quantifié :

$$k = n\pi/L \quad (n = 1, 2\ldots) \quad (4)$$

$$\text{d'où } \Psi_n = A \sin\frac{n\pi x}{L} \quad (5)$$

En reportant la valeur $k = n\pi/L$ dans l'énergie (3), nous avons :

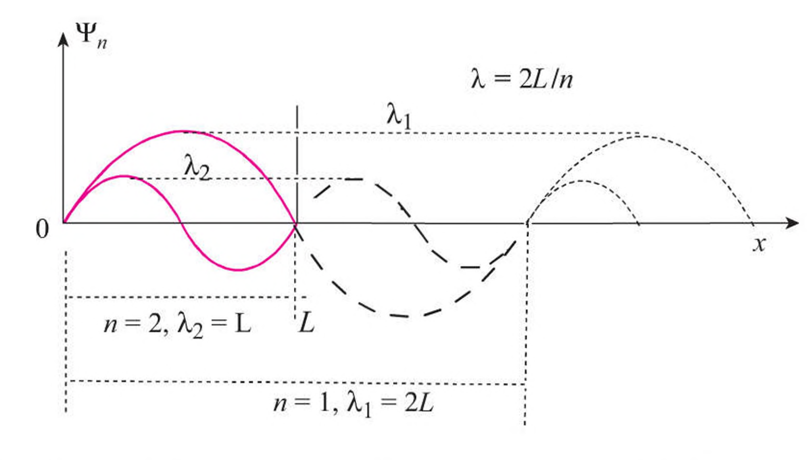
$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad (6)$$

L'énergie est quantifiée. Cette quantification est imposée par les conditions aux limites sur la fonction d'onde.

2. Longueur d'onde de Louis de Broglie associée à la particule

Pour être contenues dans la boîte de longueur L, il faut remarquer que les fonctions d'onde Ψ_n doivent s'annuler en $x = L$ et donc avoir une longueur d'onde λ telle que :

$$\lambda = 2L/n, \text{ avec } n = 1, 2... \qquad (7)$$



La relation de Louis de Broglie associe une longueur d'onde à la quantité de mouvement p selon : $\lambda = \frac{h}{p}$. Nous avons donc : $p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$ d'après (7). Nous pouvons directement en déduire l'énergie cinétique, égale à l'énergie totale car $V = 0$: $E_{cin} = 1/2\ mv^2 = \frac{p^2}{2m}$, d'où nous déduisons : $E_n = \frac{n^2h^2}{8mL^2}$ ($n = 1, 2...$). Cette relation n'est autre que l'égalité (6) que nous avons calculée d'une autre façon auparavant.



Autre dérivation de la condition (7)


Fiche 5

Cherchons à quelles conditions la fonction Ψ_n définie par l'équation (5) se retrouve égale à elle-même après une longueur d'onde λ. Posons : $\sin\frac{n\pi x}{L} = \sin\frac{n\pi(x+\lambda)}{L} = \sin\left(\frac{n\pi x}{L} + \frac{n\pi\lambda}{L}\right)$.

En utilisant la formule classique $\sin(a + b) = \sin a \times \cos b + \sin b \times \cos a$, nous avons :

$$\sin\frac{n\pi(x+\lambda)}{L} = \sin\frac{n\pi x}{L}\cos\frac{n\pi\lambda}{L} + \sin\frac{n\pi\lambda}{L}\cos\frac{n\pi x}{L}$$

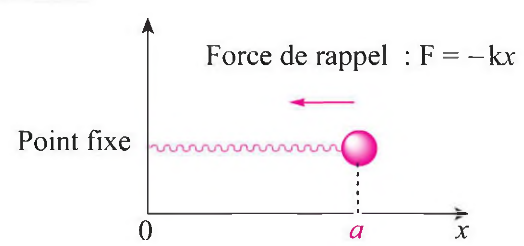
On doit donc avoir : $\cos\frac{n\pi\lambda}{L} = 1$, et $\sin\frac{n\pi\lambda}{L} = 0$. Ces conditions sont remplies pour $\frac{n\pi\lambda}{L} = 2\pi$, d'où $\lambda = \frac{2L}{n}$ (7), condition déjà trouvée par une autre méthode.



Ressorts classique et quantique

La résolution mathématique de l'équation de Schrödinger permet de trouver les fréquences de vibration quantifiées d'une molécule schématisée par deux masses couplées par un ressort.

Le modèle consiste en une masse ponctuelle se déplaçant sur un axe (une seule dimension) et reliée à un point fixe.



1. Traitement classique du ressort

La force de rappel agissant sur la masse m est égale à : $F = -kx$, où k est la constante de force du ressort. Selon l'équation de Newton $F = m\gamma$, où γ est l'accélération égale à d^2x/dt^2, nous avons : $m\dfrac{d^2x}{dt^2} = -kx$ qui s'écrit par commodité :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0 \qquad (1)$$

Cette équation admet pour solution la fonction :

$$x = a\sin\sqrt{\frac{k}{m}}\,t \qquad (2)$$

En effet, en dérivant deux fois, on obtient :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = -\,a\frac{k}{m}\sin\sqrt{\frac{k}{m}}\,t$$

et l'équation (1) est bien vérifiée.

Dans cette expression, a est l'allongement maximal du ressort.

La période τ est le temps nécessaire pour que le ressort revienne à sa position initiale. On a donc :

$$\sqrt{\frac{k}{m}}\,\tau = 2\pi \;\text{ soit }\; \tau = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}} \qquad (3)$$

La fréquence propre du ressort ν est l'inverse de cette quantité :

$$\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \;\text{ soit : }\; \sqrt{\frac{k}{m}} = 2\pi\nu \qquad (4)$$

On a donc finalement :

$$\boxed{x = a\sin 2\pi\nu t} \qquad (5)$$

2. Énergie potentielle, énergie totale

Par définition : $V = \int_0^x -F\mathrm{d}x$ avec $F = -\mathrm{k}x$, ce qui conduit à la relation : $V = \frac{1}{2}\mathrm{k}x^2$.

L'énergie totale du ressort est constante. Au point $x = a$, la vitesse s'annule et l'énergie cinétique est nulle. L'énergie totale est alors égale à l'énergie potentielle : nous avons donc, en tout point : $E_{\text{totale}} = \frac{1}{2}\mathrm{k}a^2$ d'où : (6)

$$E_{\text{cin}} = \frac{1}{2}\mathrm{k}a^2 - \frac{1}{2}\mathrm{k}x^2, \text{ soit } E_{\text{cin}} = \frac{1}{2}\mathrm{k}\,(a^2 - x^2) \quad (7)$$

3. Vibrateur quantique

Sachant que l'énergie potentielle du vibrateur est $V = \frac{1}{2}\mathrm{k}x^2$ nous pouvons poser directement l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\mathrm{h}^2}{8\pi^2 m}\frac{\mathrm{d}^2\Psi}{\mathrm{d}x^2} + \frac{1}{2}\mathrm{k}x^2\Psi = E\Psi \quad (8)$$

Cette équation différentielle est assez délicate à résoudre et nous admettrons le résultat. L'énergie quantifiée, E_n, dépend d'un nombre entier n, selon :

$$E_n = (n + 1/2)\mathrm{h}\nu \ (n = 0, 1, 2 \ldots) \quad (9)$$

où ν est la fréquence de vibration telle que $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\mathrm{k}}{m}}$.

Cas de deux masses couplées

Si nous nous reportons à un vibrateur formé par deux masses m_1 et m_2, liées par une constante de force k, nous avons pour la fréquence :

$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\mathrm{k}}{\mu}}$ (10) où μ est la masse réduite : $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ (11)

Les niveaux de vibration quantifiés se répartissent alors selon le schéma suivant.

$\Delta E = \mathrm{h}\nu\,(n + 1 + 1/2 - n - 1/2) = \mathrm{h}\nu$

Ce schéma simplifié permet de décrire les vibrations de valence, mettant en jeu l'élongation des liaisons interatomiques. Ces vibrations sont présentes dans toutes les molécules. Il faut noter que la relation donnant les fréquences quantifiées $E = \mathrm{h}\nu(n + 1/2)$ ne dépend pas de la température : si celle-ci s'approche du zéro absolu, les atomes n'en continuent pas moins de vibrer.

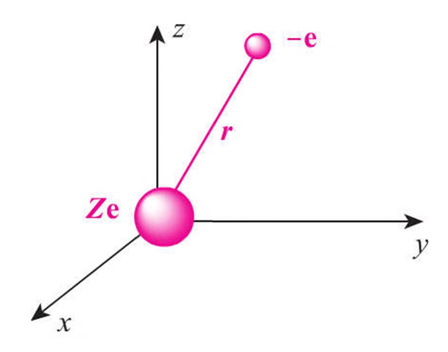


L'atome de Bohr

La première approche de la quantification des propriétés électroniques d'un atome est due à Niels Bohr (1885-1962). Le traitement mathématique qu'il a proposé permet de préciser des notions importantes telles que l'énergie potentielle et l'énergie cinétique.

Ce résultat constitue le premier succès de la mécanique quantique appliquée à l'étude des propriétés des atomes. Ils montrent que, non seulement l'énergie des niveaux électroniques est quantifiée, ce qui était expérimentalement connu auparavant, mais que les orbites électroniques sont également quantifiées.

Le système est constitué par un atome central de charge positive *Ze* et un électron de masse *m*, de charge –e, gravitant à une distance *r* du noyau selon une orbite circulaire.



1. Le traitement classique

Énergie potentielle

Dans le vide, le champ créé par la charge portée par le noyau est égal à :

$$E = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze}{r^2} \qquad (1)$$

La force créée sur l'électron –e à la distance *r* est de la forme : $F = -e\,E$, soit :

$$F = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2} \qquad (2)$$

Cette force est négative et dirigée vers le noyau. L'énergie potentielle *V* est définie par $dV = -F dr$ d'où l'intégrale : $V = \int_\infty^r -F dr$. Nous avons : $V = \int_\infty^r \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2}\,dr$.

La primitive de $1/r^2$ est $-1/r$, donc :

$$V = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\frac{1}{r}\right]_\infty^r \text{, soit finalement : } \boxed{V = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}} \qquad (3)$$

Énergie cinétique T

La force centrifuge s'exerçant sur l'électron est $\frac{mv^2}{r}$ où v est la vitesse de l'électron.

Cette force est égale et opposée à la force de rappel (2) qui attire l'électron vers le centre. On en déduit :

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r^2} \quad (4)$$

L'énergie cinétique T est égale à $\frac{1}{2}mv^2$, d'où :

$$T = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} \quad (5)$$

L'énergie totale E est égale à $T + V$, d'où :

$$E = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} + \frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$$

L'énergie totale est donc :

$$E = -\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r} \quad (6)$$

2. La quantification de l'énergie

La relation de Louis de Broglie attribue à l'électron une longueur d'onde λ telle que : $\lambda = \frac{\mathrm{h}}{mv}$. Pour que l'onde associée se retrouve en phase après un tour d'orbite de rayon r, il faut que $n\lambda = 2\pi r$ (n entier), d'où $v = \frac{n\mathrm{h}}{2\pi mr}$. (7)

Nous en déduisons : $mv^2 = \frac{1}{4\pi^2}\frac{n^2\mathrm{h}^2}{r^2 m} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{r}$ d'après (5)

Il en résulte deux résultats fondamentaux. Le premier est que le rayon de l'orbite de l'électron est quantifié :

$$r(n) = \frac{\varepsilon_0 n^2\mathrm{h}^2}{\pi m Z e^2} \quad (8)$$

Si $n = 1$ et $Z = 1$, nous obtenons le « rayon de Bohr » égal à $0{,}529 \times 10^{-10}$ m. En reportant la valeur de $r(n)$ dans (6), nous obtenons une condition fondamentale sur l'énergie :

Exercice 2.8

$$E(n) = -\frac{m}{8\varepsilon_0^2}\frac{Z^2\mathrm{e}^4}{n^2\mathrm{h}^2} \quad (9)$$

Dans (8) et (9) π, h, m, e et ε_0 sont des constantes et n un entier strictement positif. Nous pouvons donc écrire :

$$r(n) = K'\frac{n^2}{Z} \ (10) \text{ et } E(n) = -K\frac{Z^2}{n^2} \ (11)$$

L'énergie $E(n)$ est quantifiée et dépend d'un entier positif n appelé **nombre quantique principal**. L'énergie $E(n)$ est négative et croît selon Z^2. L'électron étant lié au noyau, il faut fournir de l'énergie pour l'arracher. Cette énergie diminue quand n croît. Le rayon de l'orbite de l'électron est également quantifié ; il croît en fonction de n^2 et décroît selon Z.



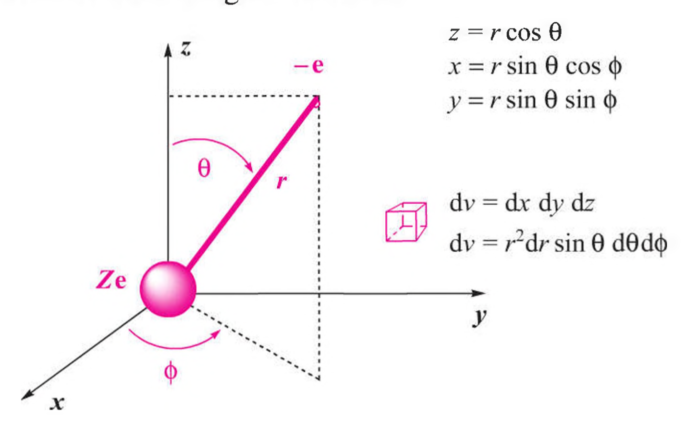
L'atome hydrogénoïde

Ce modèle d'atome permet de construire l'ensemble de la classification périodique sur la base des niveaux électroniques quantifiés des atomes.

Un atome hydrogénoïde est un atome constitué par un noyau de charge positive Ze entouré d'un seul électron de masse m et de charge −e. Le noyau de l'atome, de masse très grande devant celle de l'électron, est supposé fixe. Le système de coordonnées sphériques de la figure est utilisé pour les calculs. Les résultats peuvent aisément être transposés en coordonnées cartésiennes x, y, z.

1. La résolution quantique

Le noyau étant fixe, donc ayant une énergie cinétique nulle, nous utilisons les coordonnées sphériques définies dans la figure suivante.



r varie de 0 à l'infini, θ de 0 à π et ϕ de 0 à 2π.

L'équation de Schrödinger s'écrit : $-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\Psi + V\Psi = E\Psi$. L'énergie potentielle d'un électron en présence d'une charge Ze est égale à $V = -\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ d'où :


Fiche 19

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2\Psi - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

Équation de Schrödinger en unités atomiques

Afin de simplifier la notation, il est pratique d'utiliser le système des unités atomiques, où : $h/2\pi = 1$, $4\pi\varepsilon_0 = 1$, m (électron) = 1 et $e = 1$. L'unité de longueur est alors le bohr, $a_0 = 5{,}2917 \times 10^{-11}$ m. L'unité d'énergie est le hartree, souvent noté u.a. et égal à $4{,}359 \times 10^{-18}$ J. Rapportée à une mole, nous avons la correspondance :
1 u.a. = 2 625 kJ = 27,21 eV = 627,5 kcal.

L'équation (1) prend la forme simplifiée :

$$(-\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r})\Psi = E\Psi \quad (2)$$

L'équation (2) ne peut être résolue exactement que dans le cas de l'atome hydrogénoïde.

Les solutions générales de l'équation de Schrödinger

La fonction d'onde recherchée est de la forme : $\Psi(r, \theta, \phi)$. La résolution de (2) permet de constater que les variables, r, θ, ϕ sont séparables. La fonction d'onde complète, $\Psi(r, \theta, \phi)$ peut s'écrire :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = N\, R_{n,l}(r)\, \Theta_{l,m}(\theta)\, \Phi_m(\phi) \qquad (3)$$

Dans (3), la fonction $R_{n,l}(r)$ est appelée **partie radiale** et ne dépend ni de θ ni de ϕ. Les parties $\Theta_{l,m}(\theta)$ et $\Phi_m(\phi)$, indépendantes de r, sont souvent regroupées dans une seule fonction de θ et ϕ sous la forme $Y_{l,m}(\theta, \phi)$, appelée **partie angulaire** ou **harmonique sphérique**. Le nombre N est imposé par la condition de normalisation :

$$N^2 \int [R_{n,l}(r)]^2\, r^2 dr \int\int [Y_{l,m}(\theta, \phi)]^2 \sin\theta d\theta d\phi = 1$$

2. Premières solutions de l'équation de Schrödinger

Les solutions dépendent de trois paramètres n, l, m qui sont des nombres entiers.

Ces paramètres doivent obéir aux relations suivantes :

$$n > 0 \qquad 0 \le l \le n - 1 \qquad -l \le m \le l \qquad (4)$$

En utilisant les relations (4), nous obtenons les possibilités suivantes, données pour $n = 1$ et 2.


Exercices 2.9, 2.10, 2.11

Nombres quantiques	Fonction	Nom usuel
$n = 1$, $l = 0$, $m = 0$	Ψ_{100}	1s
$n = 2$, $l = 0$, $m = 0$	Ψ_{200}	2s
$n = 2$, $l = 1$, $m = 0$	Ψ_{210}	$2p_z$
$n = 2$, $l = 1$, $m = \pm 1$	Ψ_{211} et Ψ_{21-1}	$2p_x$ et $2p_y$*

* Les OA réelles $2p_x$ et $2p_y$ sont obtenues par combinaisons linéaires de ces deux solutions.

Fiche 190

Avec les relations entre coordonnées sphériques et cartésiennes de la figure p. 46, il est aisé de justifier l'usage des indices x, y, z pour les fonctions de type 2p.

À l'aide de cette résolution partielle de l'équation de Schrödinger, nous voyons qu'il est possible de déduire les propriétés des niveaux d'un électron à l'aide de trois nombres. Cette propriété sera étendue dans les fiches suivantes au cas d'un atome quelconque, contenant plusieurs électrons.

Les définitions des noms usuels sont données dans la fiche 21.


Fiche 21



Les nombres quantiques

Les nombres quantiques apparaissant dans l'équation de Schrödinger régissent la répartition des électrons dans les atomes. Les règles de construction qu'ils permettent d'établir sont utilisées pour décrire l'ensemble des éléments et assigner à chacun une place unique au sein de la classification périodique. Ce sont des invariants qui interviennent dans toute description des propriétés chimiques et physiques.

1. Définition des nombres quantiques

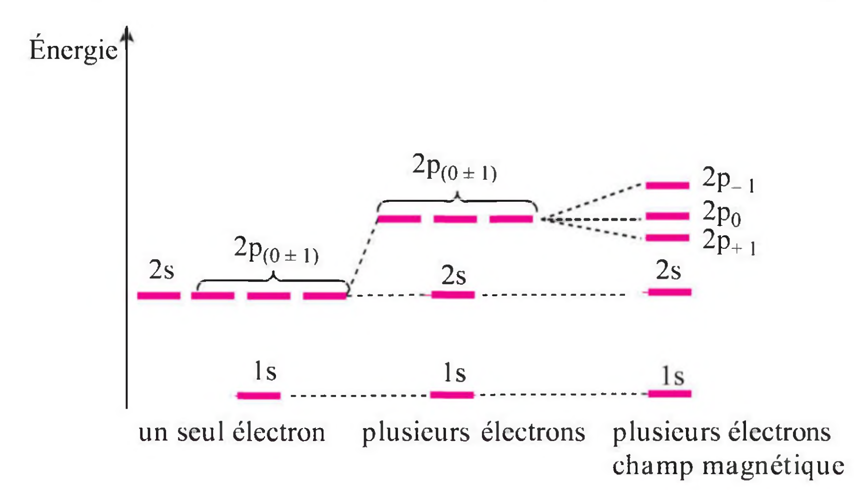

Fiche 20

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde (charge centrale Ze et un seul électron de charge – e) conduit à une fonction d'onde de la forme :

$$\Psi(r, \theta, \phi) = \mathrm{N}\, \mathrm{R}_{n,l}(r)\, \mathrm{Y}_{l,m}(\theta, \phi) \text{ avec } n = 1, 2\ldots ; 0 \leq l \leq n-1 \text{ et } -l \leq m \leq l$$


Fiche 19

- n est le **nombre quantique principal**, il n'apparaît que dans la partie radiale $\mathrm{R}_{n,l}(r)$. Nous avons vu que l'énergie d'un niveau de l'atome de Bohr est de la forme $E(n) = -\mathrm{K}Z^2/n^2$. L'énergie $E(n)$ est négative, ce qui signifie que l'électron est lié au noyau. Plus n est faible, plus l'énergie est négative, plus le niveau quantifié est stable.
- l est appelé **nombre quantique secondaire** ou **azimuthal**. Il est lié au moment angulaire $\vec{\mathrm{L}}$ de l'électron. Ce nombre impose les valeurs de m qui définissent des niveaux de même énergie (dégénérés) en l'absence de champ magnétique. Si d'autres électrons sont présents, leurs moments angulaires lèvent la dégénérescence entre les niveaux de type s et ceux de type p.
- m est le **nombre quantique magnétique**. Il est lié à l'orientation de $\vec{\mathrm{L}}$ par rapport à un champ magnétique externe. Quand $l \neq 0$, cette interaction magnétique lève la dégénérescence entre les niveaux de type p (ou plus généralement entre les niveaux associés à $m \neq 0$). La figure suivante résume ces conditions pour les valeurs de n égales à 1 et 2.



2. Définition des couches et sous-couches électroniques

Le nombre quantique principal n définit une couche électronique. Pour l'ensemble des éléments, nous avons la correspondance conventionnelle :

n	1	2	3	4	5	6	7...
Couche	K	L	M	N	O	P	Q...

De la même façon, les différentes valeurs de *l* définissent les sous-couches désignées selon :

l	0	1	2	3
Sous-couche	s	p	d	f

Nous pouvons vérifier qu'il y a n^2 niveaux quantiques par couche. La lettre s vient de « *sharp* », p de « *principal* », d de « *diffuse* » et f de « *fundamental* » caractérisant les bandes observées en spectroscopie.

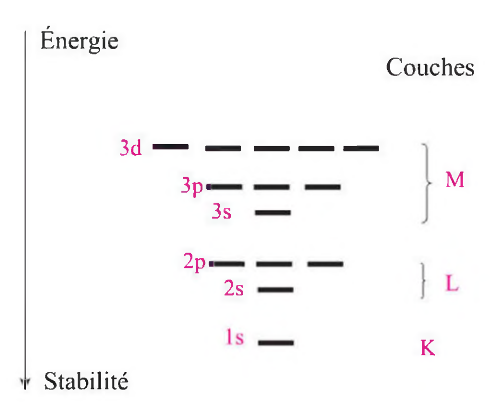


3. Énergies relatives des couches et sous-couches

Dans le cas où un seul électron est présent, nous avons vu que l'énergie ne dépend que de Z et n selon une loi du type $E = -KZ^2/n^2$ (K = constante). Ce n'est valable que pour les atomes hydrogénoïdes. Quand l'atome possède plusieurs électrons, leur interaction lève la dégénérescence entre les niveaux quantiques ayant des valeurs de *l* différentes.

Fiche 19

La figure suivante résume l'ensemble des propriétés énergétiques pour les fonctions d'onde avec $n \leq 3$.





Exercice 2.11



Pour un atome donné, une solution du type $\Psi_{n,l,m}$ définit une orbitale atomique (OA).

4. Les orbitales atomiques (OA)

Les solutions $\Psi_{n,l,m}$ forment une base. Cette condition peut s'écrire sous la forme :

$$\int \Psi_{n,l,m} \times \Psi_{n',l',m'} \times dv = \delta_{nn'} \times \delta_{ll'} \times \delta_{mm'}$$



Exercices 2.12, 2.14

avec $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$ et $\delta_{ij} = 0$ si $i \neq j$

Les fonctions sont normées ($i = j$) et orthogonales ($i \neq j$).

Les orbitales atomiques (OA) permettent de décrire l'ensemble des liaisons qui unissent les atomes dans les molécules. Elles sont d'un emploi très fréquent pour étudier les propriétés chimiques et la réactivité, au-delà de leur connaissance précise dans les atomes.



Les formes des orbitales atomiques (OA)

Les formes spatiales des orbitales atomiques sont très utiles pour expliquer de nombreuses propriétés des molécules. On les utilise fréquemment de manière qualitative du fait qu'il est possible de les dessiner.

1. Définition d'une OA


Fiche 21

Une orbitale atomique, OA, est la fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$ définie par les trois nombres quantiques n, l, m. Une OA remplit les conditions suivantes :

- elle est normée : $\int \Psi^2 \, dv = 1$;
- deux OA différant par un seul des trois nombres quantiques sont orthogonales : $\int \Psi_{n,l,m} \times \Psi_{n',l',m'} \, dv = 0$.

En notant Ψ_i toute OA, où i caractérise l'ensemble $\{n, l, m\}$, nous avons la condition unique :

$$\int \Psi_i \Psi_j \, dv = \delta_{ij}, \text{ avec } \delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j \text{ et } 0 \text{ si } i \neq j$$


Fiche 190

Les OA calculées pour un atome hydrogénoïde sont données dans la fiche 190.

Exemple

De la fiche 190 nous sélectionnons trois OA où nous regroupons les termes de normalisation, a_0 étant une constante ($a_0 = 5{,}2917 \times 10^{-11}$ m).

$$1s = N(1s) \times \exp(-Zr/a_0)$$

$$2s = N(2s) \times (2 - Zr/a_0) \times \exp(-Zr/2a_0)$$

$$2p_z = N(2p_z) \times (Zr/a_0) \times \exp(-Zr/2a_0) \times \cos\theta$$

Ces OA seront utilisées dans la discussion suivante.

Nous vérifions que ces OA peuvent être séparées en deux parties indépendantes : une partie radiale qui dépend de r seul, et une partie angulaire, dépendant de θ et ϕ.

2. Les parties radiales des OA

À partir des fonctions de la fiche 190, la partie radiale $R_{n,l}(r)$ s'écrit, N étant un coefficient de normalisation :

$$R_{n,l}(r) = N \text{ (polynôme en r de degré n} - 1) \times \exp(-Zr/na_0)$$

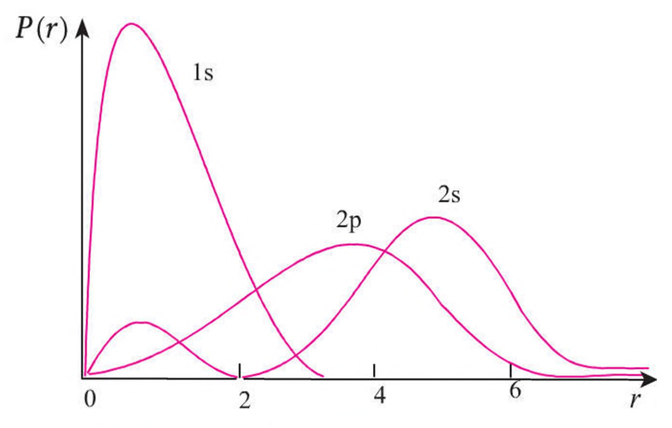
La fonction $R_{n,l}(r)$ tend vers zéro quand r tend vers l'infini. À n constant, la décroissance est d'autant plus rapide que Z est grand : la compacité des OA croît avec Z. À Z constant, la décroissance est moins rapide quand n croît : le caractère diffus des OA (contraire de la compacité) croît avec n.

• **Distribution électronique radiale** La probabilité de trouver l'électron pour la fonction $\Psi = R(r) \times Y(\theta, \phi)$ où $R(r)$ et $Y(\theta, \phi)$ sont normées, est : $P = \Psi^2 dv$. La probabilité de trouver l'électron sur une sphère de rayon r est égale à :

$$P(r)dr = r^2 \, [R(r)]^2 \, dr$$

La distribution radiale est donc $P(r) = r^2 [R(r)]^2$.

$P(r)$ est nul pour $r = 0$ et tend vers 0 quand $r \to \infty$. Le graphe de $P(r)$ en fonction de r est reporté dans la figure suivante pour différentes OA. La fonction 2s possède deux maximums alors que les fonctions de type 2p n'en possèdent qu'un seul.

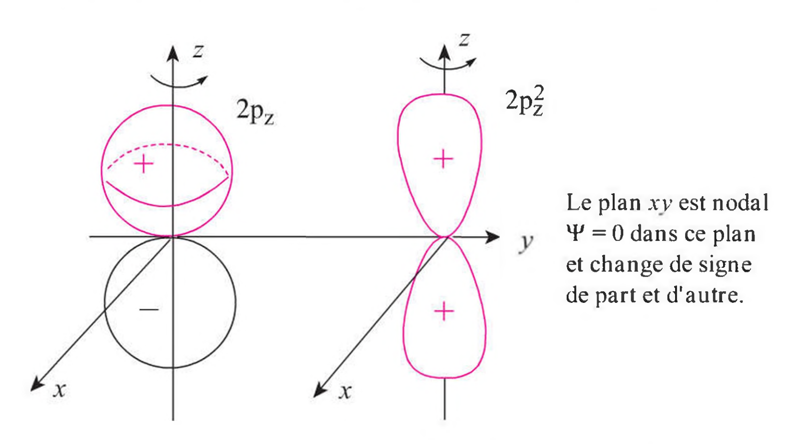


Distribution radiale en fonction de *r*

• **Rayon d'une OA** C'est la valeur de r pour laquelle la distribution radiale est maximale. Il croît avec n et décroît avec Z.

3. Les parties angulaires des OA

Il faut remarquer que, comme Z n'intervient pas dans leur définition, elles sont identiques pour tous les éléments. Les OA de type s ont une partie angulaire constante et sont donc sphériques. Une des OA de type 2p est décrite dans la figure suivante.



Les OA $2p_x$ et $2p_y$ sont obtenues en permutant les axes

L'OA $2p_z$ présente une symétrie de révolution autour de l'axe Oz. Elle change de signe en franchissant le plan xy.



Fiches 190 et 191

• **Surface nodale** On appelle surface nodale une surface où l'OA est nulle et possède des signes opposés de part et d'autre. L'OA 2s possède une sphère nodale et les OA 2p un plan nodal. Cette dernière propriété sera largement utilisée dans la construction des orbitales moléculaires (chapitre 3).



Le spin électronique

Une fois connues les énergies et la nature des orbitales atomiques (OA), nous avons considéré les électrons sans prendre en compte leurs propriétés intrinsèques. Il nous faut maintenant répondre à une question : comment devons-nous les répartir dans les OA ?

Un électron isolé peut être regardé comme une particule sphérique tournant sur elle-même. De ce fait, il possède un moment magnétique s, appelé **spin**, auquel est associé un quatrième nombre quantique m_s dont les valeurs quantifiées sont + 1/2 ou – 1/2. On écrit cette propriété de plusieurs façons équivalentes :

- $m_s = ½$,ou spin α, ou encore avec la flèche ↑
- $m_s = – ½$, ou spin β, ou encore avec la flèche ↓

La fonction d'onde totale d'un électron, appelée spinorbitale, dépend des quatre nombres quantiques n, l, m, m_s.

Pour un système polyélectronique nous écrivons :

$$\Psi \text{ totale} = \Psi(\text{espace}) \,.\, f(s)$$

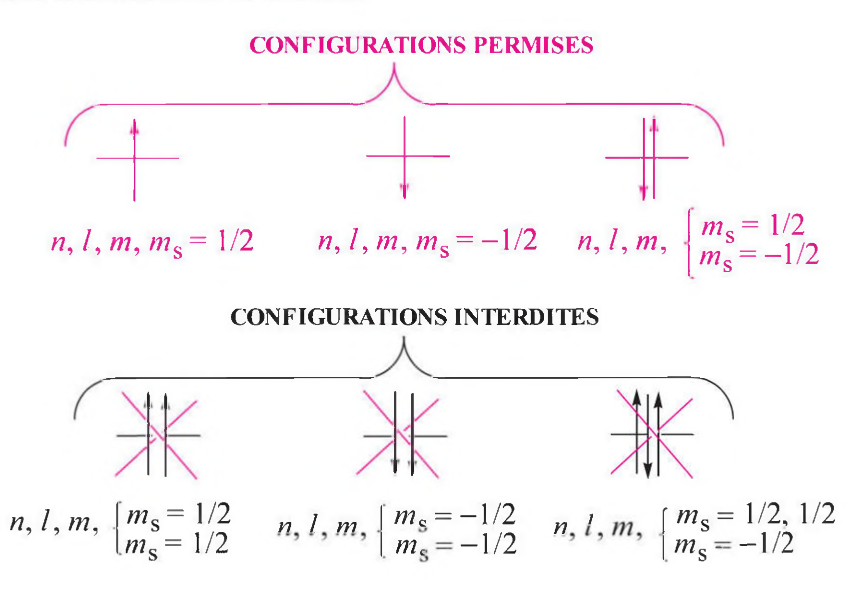
Ψ(espace) ne porte que sur les variables géométriques et $f(s)$ est une fonction du spin que nous ne préciserons pas.

1. Le principe d'exclusion de Pauli

Ce principe fondamental pour la description de tout système possédant plusieurs électrons affirme que : **pour un atome ou un système donné, deux électrons ne peuvent posséder leurs quatre nombres quantiques identiques.**

De ce fait, une OA caractérisée par les trois nombres n, l, m ne peut contenir, au plus, que deux électrons de spins opposés, +1/2 et –1/2. La présence de deux électrons de même spin est exclue, de même que celle d'un troisième électron.

Ces résultats sont résumés ci-dessous.



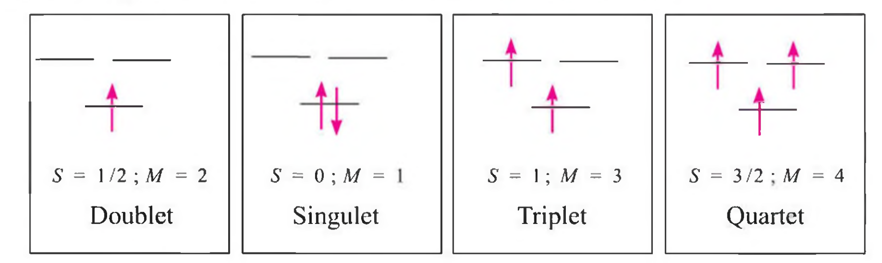
2. La notion de multiplicité

Elle permet de caractériser l'ensemble des états distincts, observables, résultant de la distribution électronique d'un atome ou d'une molécule.

Nous n'en donnons qu'une approche qualitative, le traitement complet dépassant le cadre de cet ouvrage. Pour une répartition électronique donnée, la multiplicité est définie par :

$M = 2S + 1$ où S est le spin total de l'atome.

Différents exemples sont donnés dans les schémas suivants :



Dans toutes les configurations électroniques où les spins apparaissent par paires, les électrons sont dits **appariés**, ou encore en **couche fermée** avec une multiplicité singulet. En effet, le spin total S est nul puisqu'il y a autant de spins 1/2 que de spins $-1/2$. Les autres cas de configurations sont dits **à couche ouverte**. Il faut noter le cas d'un seul électron non apparié, souvent appelé **électron célibataire**, présent dans les radicaux organiques où la multiplicité est égale à 2 (doublet). Les couches ouvertes à forte multiplicité sont présentes dans de nombreux éléments isolés, en particulier dans les atomes métalliques.

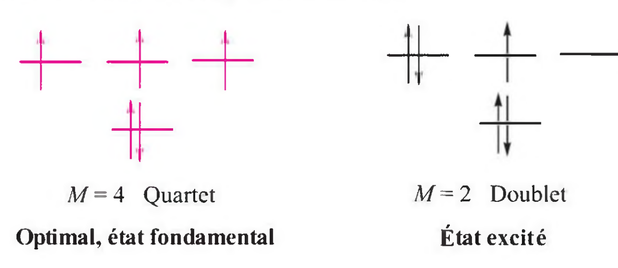
La distribution électronique la plus stable est appelée **état fondamental**. Toute autre distribution électronique (configuration électronique) nécessairement d'énergie moins négative, donc moins stable, est appelée **état excité** du système. Il en existe généralement un grand nombre.

3. La règle de Hund

Cette règle est le complément indispensable pour distribuer correctement les électrons dans les différentes OA.

Pour une distribution électronique donnée, l'état fondamental n'est pas nécessairement l'état de plus basse multiplicité. En particulier, quand plusieurs OA d'une même sous-couche sont peuplées, la distribution électronique optimale est celle qui conduit à la plus grande multiplicité. Cette propriété est très importante dans les éléments isolés. Des exemples sont donnés dans la figure suivante.

Exercices 2.15, 2.16



Cette règle est utilisée dans le **principe de construction** des éléments, afin de répartir les électrons dans les couches et sous-couches. Elle permet d'obtenir la distribution de spin de tous les électrons dans l'atome considéré. Elle s'applique aussi aux molécules quand plusieurs niveaux quantiques ont la même énergie.



L'atome polyélectronique


Fiches 20, 21

La résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde (un seul électron) fournit deux résultats essentiels :

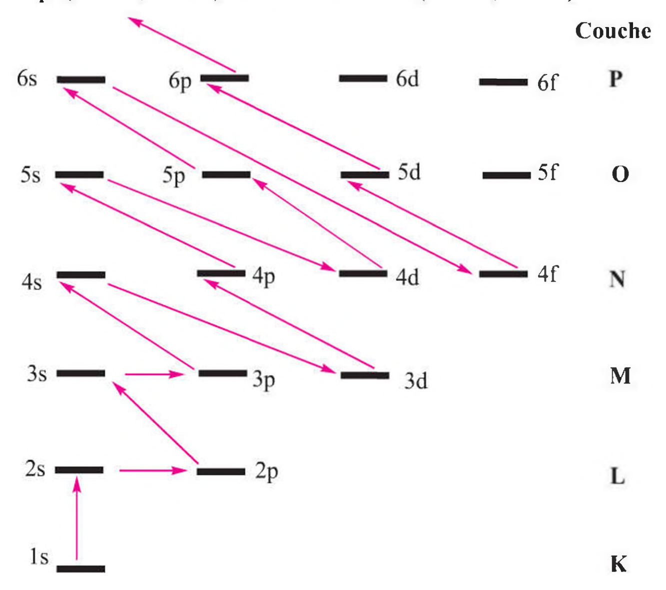
- Les OA, définies par le couple $\{E_i, \Psi_i\}$ s'ordonnent selon la séquence : 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc. par ordre de stabilité décroissante.
- Les OA forment une base orthonormale :

$$\int \Psi_i \times \Psi_j \times dv = \delta_{ij} \text{ avec } \delta_{ij} = 1 \text{ si } i = j,\ \delta_{ij} = 0 \text{ si } i \neq j$$

À ces règles, il convient d'ajouter le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund gouvernant la distribution des spins électroniques.

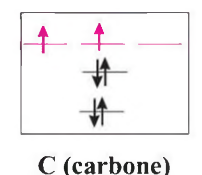
1. L'atome polyélectronique : règle de Klechkowski

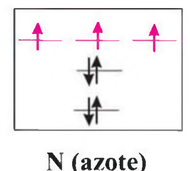
La règle de Klechkowski, donnée dans la figure suivante, montre comment sont remplies les différentes couches et sous-couches par nombre croissant d'électrons pour les éléments connus. Le principe est le suivant : on remplit les OA par valeurs de $(n + l)$ croissantes. Pour deux valeurs égales, on remplit en premier l'OA de plus petit n. Ainsi, on remplit les OA 2p ($n = 2$, $l = 1$) avant l'OA 3s ($n = 3$, $l = 0$).

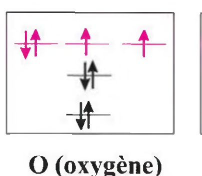


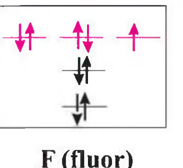
2. Le principe de construction

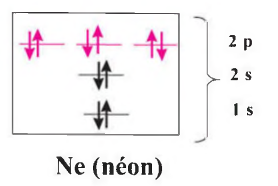
Un atome neutre est défini par son numéro atomique Z ; il contient donc Z électrons. Pour placer les électrons dans les OA, on utilise le principe de construction et la règle de Hund. Cela consiste à placer les électrons dans les OA successives, en partant de la plus stable ($n = 1$), en respectant le principe d'exclusion de Pauli (au plus deux électrons de spins opposés par OA). Dans un ensemble d'OA de même énergie (dégénérées), la règle de Hund est appliquée : on place les électrons de façon à obtenir la plus grande multiplicité possible (maximum de spins parallèles). Cet ensemble de préceptes est illustré dans la figure suivante pour les éléments allant du carbone au néon.











C (carbone) N (azote) O (oxygène) F (fluor) Ne (néon)


Exercice 2.16

3. Le remplissage des couches K, L, M

• **Couche K (n = 1)** Elle ne comporte qu'une OA, 1s, elle contient donc au plus 2 électrons. Ce remplissage est réalisé dans l'hélium (He).

• **Couche L (n = 2)** Elle comprend quatre OA : 2s et $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$. Elle ne peut contenir que 8 électrons, ce qui est réalisé pour le néon (Ne).

• **Couche M (n = 3)** Elle comporte les OA 3s, 3p (trois OA) et 3d (cinq OA), donc neuf OA en tout, pouvant contenir au plus 18 électrons.



Conventions relatives au remplissage des OA

Il est pratique de se référer à la séquence des OA en mettant en exposant le nombre d'électrons présents. Par exemple :

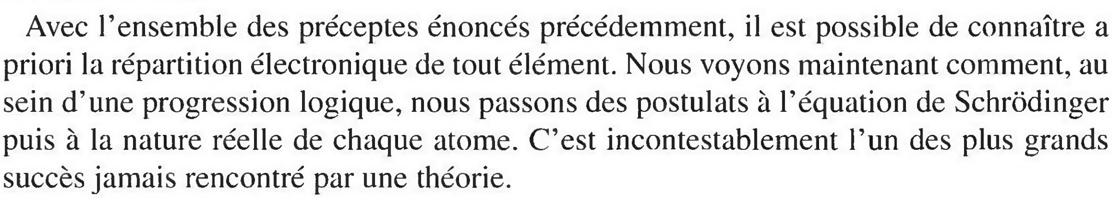
H ($1s^1$) Li ($1s^2 2s^1$) C ($1s^2\ 2s^2 2p^2$) F ($1s^2\ 2s^2 2p^5$) Ne ($1s^2\ 2s^2 2p^6$)

Quand les couches les plus basses sont pleines, certains auteurs ne notent que le remplissage de la couche de plus grand nombre quantique. Par exemple, le carbone peut être noté selon C ([K]$2s^2 2p^2$). L'élément phosphore, P (Z = 15), peut être noté P ([K][L]$3s^2 3p^3$) où la somme K + L compte pour 10 électrons.

4. La notion d'élément de transition

Cette notion joue un rôle très important dans le cas des métaux usuels. Pour certains éléments, par exemple le titane Ti (Z = 22), l'OA 4s se remplit avant les OA 3d. On obtient ainsi la configuration électronique ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$) en accord avec la règle de Klechkowski. Cette propriété, qui est importante pour l'atome isolé, ne joue pas un grand rôle quand le métal est engagé dans une molécule chimique ou biologique. Toutefois, il est d'usage d'appeler les métaux présentant cette particularité « **éléments de transition** ».


Fiche 193



Avec l'ensemble des préceptes énoncés précédemment, il est possible de connaître a priori la répartition électronique de tout élément. Nous voyons maintenant comment, au sein d'une progression logique, nous passons des postulats à l'équation de Schrödinger puis à la nature réelle de chaque atome. C'est incontestablement l'un des plus grands succès jamais rencontré par une théorie.



Les configurations électroniques

Considérons un élément donné et la séquence de ses niveaux quantiques, rangés par ordre de stabilité décroissante : 1s, 2s, 2p, etc. La façon dont les différentes OA sont remplies, en respectant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Klechkowski, définit une configuration électronique. La multiplicité de spin, associée à cette configuration électronique, permet de définir un état de l'atome et, plus généralement, du système examiné. Les états électroniques sont observables. Une fonction d'onde complète, de la forme Ψ(espace) × *f*(spin) est associée à un état et il est possible de mesurer et de calculer l'énergie correspondante.


Fiche 23

1. Exemples de configurations électroniques et d'états associés

Prenons pour commencer l'exemple de l'hélium (He) et limitons-nous à ses deux premières OA, 1s et 2s. Il existe quatre façons schématiques de répartir les deux électrons dans deux OA.

OA (2s / 1s)	2s : — ; 1s : ↑↓	2s : ↓ ; 1s : ↑	2s : ↑ ; 1s : ↑	2s : ↑↓ ; 1s : —
Configuration	$(1s^2)$	$(1s^1 2s^1)$	$(1s^1 2s^1)$	$(2s^2)$
Spin total	**0**	**0**	**1**	**0**
États	S_0	S_1	T_1	S_2


Fiche 23

Aux quatre distributions qualitatives ci-dessus sont associées quatre valeurs du spin total. La multiplicité étant définie par : $M = 2S + 1$ où S est le spin total, nous voyons que nous avons trois états singulet, notés S_0, S_1, S_2 et un triplet T_1. Ces quatre états sont différents, observables séparément. L'état fondamental est noté S_0 et les trois autres états sont des états excités. Pour obtenir l'un quelconque des états excités, il faut promouvoir un ou deux électrons depuis l'OA la plus stable (1s dans cet exemple) vers une OA de moindre stabilité (2s). S_1 et T_1 sont appelés **états monoexcités** car un seul électron est promu à partir de l'état fondamental. S_2 est un état **biexcité** (deux électrons promus).

Une approximation pratique sur l'énergie des états

Afin de classer les énergies relatives des états, nous pouvons utiliser une approximation. Si E_i est l'énergie de l'OA Ψ*i*, une valeur approchée de l'énergie totale est donnée par :

$$E_{tot} = n_i \sum_i E_i$$

où n_i est le nombre d'électrons présents ($n_i = 1$ ou 2).

Exemple

Fixons, en unités arbitraires, $E_{1s} = -15$ et $E_{2s} = -10$. Pour les états du tableau p. 56, nous avons les différentes énergies : $E(S_0) = -30$; $E(S_1) = -25$; $E(T_1) = -25$ et $E(S_2) = -20$. Nous vérifions que les états excités sont moins stables que l'état fondamental et que l'état biexcité est le moins stable de tous. Cette approximation monoélectronique ne permet pas de différencier les états monoexcités singulet et triplet. La règle de Hund, en accord avec les données expérimentales, indique que le triplet est le plus stable.

2. Comment passer d'un état à un autre ?

Les différents états d'un atome, bâtis sur un ensemble d'OA et d'électrons, sont d'énergies différentes. Pour passer de l'état fondamental à un état excité, il faut fournir de l'énergie sous forme photonique. Le bilan s'écrit :

$$\text{état fondamental} + \Delta E \rightarrow \text{état excité}$$

Ce bilan est tel que l'état excité est d'énergie moins négative que l'état fondamental. Il faut donc $\Delta E > 0$. L'énergie ΔE est apportée sous forme lumineuse : $\Delta E = h\nu$ (ν est la fréquence de la radiation incidente). La figure suivante montre l'exemple de l'atome de carbone.

L'état excité est instable vis-à-vis de l'état fondamental. Au cours d'une excitation photonique, le spin total doit être conservé : un singulet donne un singulet, un triplet donne un triplet. Le retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission d'un photon de même énergie que celui absorbé. La figure suivante résume l'ensemble des processus possibles.

Le singulet excité S_1 peut soit revenir à S_0 selon un processus rapide appelé **fluorescence**. La transition $T_1 \rightarrow S_0$ est interdite (spins différents) et il faut que le système évolue et change de spin avant de revenir à S_0, d'où un processus plus lent que la fluorescence appelé **phosphorescence**.



Les orbitales de Slater

La définition des OA repose sur la résolution de l'équation de Schrödinger pour un atome hydrogénoïde. Une difficulté apparaît avec les atomes polyélectroniques : il n'existe pas de solutions exactes à cette équation. Cette difficulté a été résolue en utilisant des OA empiriques, « ressemblant » autant que possible aux solutions exactes. L'ensemble des solutions universellement employées est justifié par l'expérience et le calcul.


Fiches 20, 21

1. L'expression analytique

Pour un atome quelconque, les fonctions d'onde empiriques utilisées pour décrire les OA ont la même forme mathématique globale que les fonctions hydrogénoïdes : $\Psi_{n,\,l,\,m}(r, \theta, \phi) = NR_{n,\,l}(r)Y_{l,\,m}(\theta, \phi)$.

- Dans la partie radiale, le polynôme est réduit au terme de plus grand exposant, r^{n-1}. La partie exponentielle, $\exp(-Zr/na_0)$ est paramétrée : Z est remplacé par un nombre souvent appelé **charge effective**, noté parfois Z_{eff} ou encore Z^*.
- La partie angulaire, indépendante de Z et r, reste identique aux solutions déjà trouvées. D'où la forme classique, appelée **orbitale de Slater** :

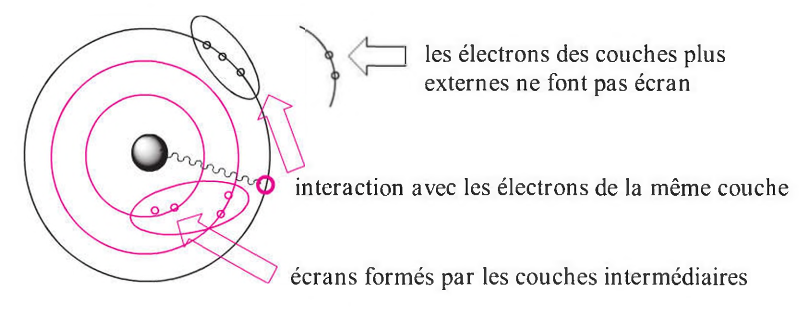
$$\Psi_{n,\,l,\,m}(r, \theta, \phi) = N \times [r^{n-1} \times \exp(-Z^*r/na_0)] \times Y_{l,\,m}(\theta, \phi) \qquad (1)$$

Dans (1), N est un nombre déterminé par la normalisation : $\int \Psi^2 \times \mathrm{d}v = 1$.

On remarquera que la définition des OA de Slater met en jeu trois nombres quantiques n, l et m comme dans les OA des atomes hydrogénoïdes. On retrouvera donc la nomenclature de ces OA : 1s, 2s, 2p, etc.

2. Les règles de Slater pour le calcul de Z*

Si un électron est attiré par le noyau de charge Z, il est aussi repoussé par les autres électrons. Tout se passe comme si l'électron était attiré par une charge plus faible que celle du noyau ; c'est la définition de la charge effective, Z^*. Son calcul repose sur des règles empiriques simples : un électron sera écranté par d'autres électrons placés dans la même sous-couche ou dans une sous-couche plus interne. À l'inverse, il ne sera pas écranté par des électrons placés dans des sous-couches plus externes.



On pose : $Z^* = Z - \sigma$ et on calcule σ qui s'appelle la constante d'écran. Dans un premier temps, on écrit la configuration électronique de l'atome sous la forme $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$... etc. On calcule ensuite σ en multipliant les paramètres suivants par le nombre d'électrons écrantant l'électron concerné.


Exercices 2.17, 2.18

Type d'électron	Couche ($n-2$ et $n-3$)	Couche $n-1$	Même couche
1s			0,30
s, p	1,00	0,85	0,35
d	1,00	1,00	0,35
f	1,00	1,00	0,37

Valeurs empiriques des constantes d'écran σ

Exemple

C, N, O, F

Pour un électron 2s ou 2p du carbone ($1s^22s^22p^2$) : $\sigma = 2 \times 0{,}85 + 3 \times 0{,}35 = 2{,}75$ (2 électrons dans 1s et 3 dans la même couche). On obtient $Z^*(n = 2) = 3{,}25$. On voit que les autres électrons abaissent beaucoup le Z réel pour un électron de la couche externe. De la même manière on obtient :

Atome	C	N	O	F	C^+	N^+	O^+	F^+
Z^*	3,25	3,90	4,55	5,20	3,60	4,25	4,9	5,55

La comparaison de X et X^+ montre que le fait d'ôter un électron de la couche externe augmente la charge effective ressentie par les électrons restants.

3. Calcul de Z^* pour les couches externes de quelques métaux

Considérons la triade fer, cobalt, nickel : Fe ($Z = 26$), Co ($Z = 27$), Ni ($Z = 28$). La configuration électronique de ces trois métaux est : $1s^2(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^m)(4s^2)$ où m prend les valeurs 6, 7 et 8 respectivement pour Fe, Co, Ni. Pour un électron de la couche 4s, nous avons : $\sigma(m) = (1 \times 0{,}35 + m \times 1{,}00 + 8 \times 0{,}85 + 10 \times 1{,}00)$ (un électron 4s, m électrons dans la couche 3d, 8 électrons dans les couches 3sp, 10 électrons dans les couches 2sp et 1s). Nous obtenons :

Atome	Fe	Co	Ni
Z^*	2,50	2,50	2,50

Nous constatons que si nous ajoutons à chaque fois une unité à Z, nous retranchons une contribution égale d'un électron supplémentaire de la couche d.

Nous constatons que plus Z augmente, plus les électrons intermédiaires viennent faire écran à un électron de la couche la plus externe. De ce fait, les exposants Z^* de ces couches restent voisins et sont du même ordre de grandeur que ceux des couches 2p des atomes légers comme C, N, O, F. Cette constatation est de la plus grande importance pour la définition des couches de valence que nous verrons plus loin. En revanche, pour les atomes lourds, les électrons des couches internes, profondes, du type K, L, sont très affectés par la valeur de Z, car ils sont peu écrantés.


Fiche 31



La représentation des orbitales atomiques


Fiche 16

La représentation graphique des OA est très utilisée en chimie. Rappelons que son carré Ψ^2, qui représente la densité électronique, est observable. Cependant, les propriétés de Ψ sont également essentielles : il faut donc trouver une représentation conventionnelle qui conjugue ces deux aspects. (Dans tout ce qui suit, les distances r sont implicitement mesurées en u.a. où l'unité de longueur est $a_0 = 5{,}2917 \times 10^{-11}$ m).

1. Les OA de type s

OA hydrogénoïdes exactes

Fiche 191

Les OA de type s possèdent une partie angulaire constante : $\Psi(r) = N \times$ (polynôme en r de degré $n - 1$) $\times \exp(-Zr/na_0)$. Ces fonctions s'annulent et changent de signe pour les racines du polynôme.

Considérons la partie polynomiale d'une OA 2s : $R_{2,0}(r) = (2 - Zr)$.

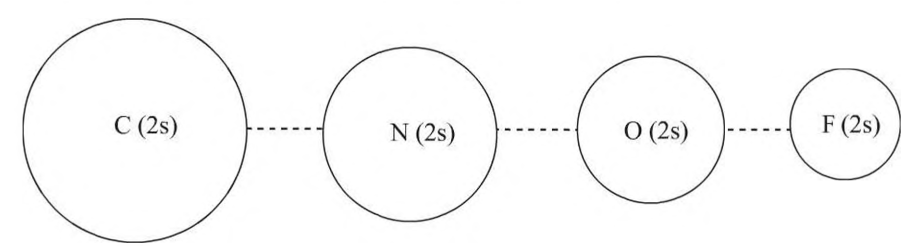
Elle s'annule pour $r = 2/Z$. Elle est positive si r est inférieur à $2/Z$ et négative s'il est supérieur. Il existe donc une sphère nodale pour $r = 2/Z$, pour laquelle la fonction change de signe.

Si $Z = 1$, r(nodal) = 2 u.a. = $1{,}058 \times 10^{-11}$ m. Cette distance est beaucoup plus faible si $Z > 1$. Le signe de Ψ et la sphère nodale n'apparaissent plus quand on considère Ψ^2, la distance de plus grande probabilité radiale se trouvant à une distance supérieure à la racine du polynôme. Il est donc justifié de condenser l'information contenue dans 2s en la représentant sous la forme d'une sphère limitée par un rayon déterminé de façon empirique, tel que 98 % ou 99 % de la probabilité de trouver l'électron y soit contenue. Le rayon de cette sphère dépend de la partie exponentielle : plus Z est grand, plus ce rayon est faible.

OA de Slater


Fiche 26

La partie radiale de l'OA est de la forme : $\Psi = N \times r^{n-1} \times \exp(-Z^*r/n)$. La fonction s'annule pour $r = 0$, et reste positive ensuite. On la représente donc de manière conventionnelle, comme précédemment, par une sphère dont le rayon dépend de Z^* et dont le volume contient l'essentiel de la probabilité de trouver l'électron. La figure suivante permet de comparer de façon qualitative la taille des sphères associées aux OA 2s de C, N, O, F, pour une même valeur de la probabilité d'y trouver l'électron :



2. Les orbitales atomiques 2p

On considère tout d'abord l'OA $2p_z$ dont l'expression analytique est la suivante :

$$2p_z = N \times r \times \exp(-Z^*r/2a_0) \times \cos\theta$$

Les correspondances entre les coordonnées sphériques et cartésiennes indiquent que cette expression se simplifie en utilisant simultanément ces deux jeux de coordonnées dans l'expression de l'OA :

$$2p_z = N \times z \times \exp(-Z^*r/2a_0)$$

Sous cette forme, il apparaît clairement que cette fonction présente une symétrie de révolution autour de l'axe des z puisqu'elle reste constante pour z et r fixés. Une deuxième caractéristique de cette OA est qu'elle possède le même signe que z puisque N et l'exponentielle sont deux grandeurs positives. Elle est donc positive quand z est positif et négative lorsque z est négatif. Le plan xy (correspondant à $z = 0$) est un plan nodal pour cette fonction puisqu'elle y est nulle et qu'elle change de signe au passage de ce plan. On dira que cette OA est **antisymétrique** par rapport au plan xy.

Fiche 20

On représente conventionnellement cette OA en dessinant comme précédemment la surface à l'intérieur de laquelle il existe une forte probabilité de trouver l'électron. De plus, on fait figurer le signe de la fonction en utilisant la convention suivante : on hachure (ou on teinte) la fonction lorsqu'elle est positive et on la laisse en blanc lorsqu'elle est négative. Cette OA est ainsi constituée de deux « lobes » dont l'un est positif et l'autre négatif.

Dessin conventionnel

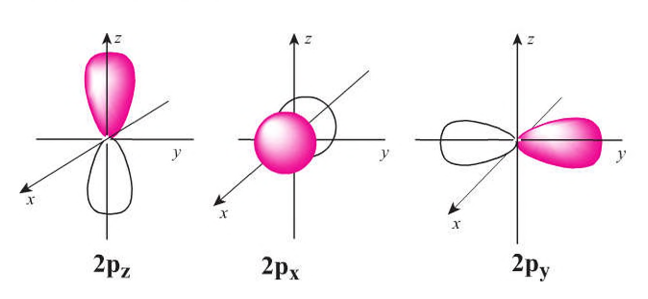
La représentation conventionnelle de l'OA $2p_z$ est donnée ci-dessous. Celles des OA $2p_x$ et $2p_y$ sont parfaitement analogues, leurs expressions analytiques étant :

$$2p_x = N \times x \times \exp(-Z^*r/2a_0)$$

$$2p_y = N \times y \times \exp(-Z^*r/2a_0)$$

Fiche 190

Elles possèdent la symétrie de révolution respectivement autour des axes x et y et leur dessin conventionnel est identique à celui de l'OA $2p_z$ en remplaçant l'axe z par x ou y. Lorsqu'on souhaite représenter ces trois OA dans le même plan, une petite difficulté apparaît cependant pour la représentation de l'OA $2p_x$ dont l'axe de révolution est perpendiculaire au plan de la feuille. Le dessin conventionnel est alors constitué d'un cercle figurant le lobe positif de l'OA vu de dessus, et un cercle figurant le lobe négatif, partiellement masqué par le premier.



Exercice 2.19



Énergies et tailles des OA

Les énergies des niveaux atomiques, mesurées expérimentalement, sont considérables comparées aux grandeurs thermodynamiques molaires usuelles. Il est pratique d'utiliser les unités atomiques (u.a.) qui conduisent à des nombres aisément manipulables. Rapportée à un atome, 1 u.a. = $4,3597 \times 10^{-18}$ J.
Rapportée à une mole : 1 u.a. = 2 625 kJ = 27,21 eV = 627,5 kcal.

1. Les énergies des OA

Le tableau contient les valeurs des énergies des niveaux de quelques atomes choisis (valeurs molaires en u.a.).

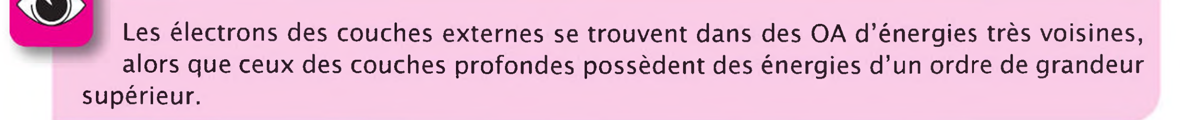

Fiche 192

Atome	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s
H	– 0,500						
C	– 11,326	– 0,706	– 0,433				
N	– 15,629	– 0,945	– 0,568				
O	– 20,669	– 1,244	– 0,632				
F	– 26,383	– 1,573	– 0,730				
P	– 79,970	– 7,511	– 5,401	– 0,696	– 0,392		
Fe	– 261,373					– 0,647	– 0,258
Ni	– 305,617					– 0,707	– 0,276

L'examen du tableau révèle trois aspects d'une grande importance :

- L'énergie des OA 1s, qui dépend de Z^2 sans que l'écran des autres électrons ne se fasse sentir, varie rapidement.
- L'écart entre les niveaux 1s et les niveaux des couches externes (ayant la valeur de n maximale), augmente très vite.
- En revanche, l'énergie des niveaux externes varie peu et reste contenue dans une fourchette allant de –1,6 à – 0,2 u.a.

Nous en tirons une conclusion fondamentale pour l'ensemble de la chimie :


Les électrons des couches externes se trouvent dans des OA d'énergies très voisines, alors que ceux des couches profondes possèdent des énergies d'un ordre de grandeur supérieur.

2. Les relations qualitatives entre l'énergie et la taille des OA

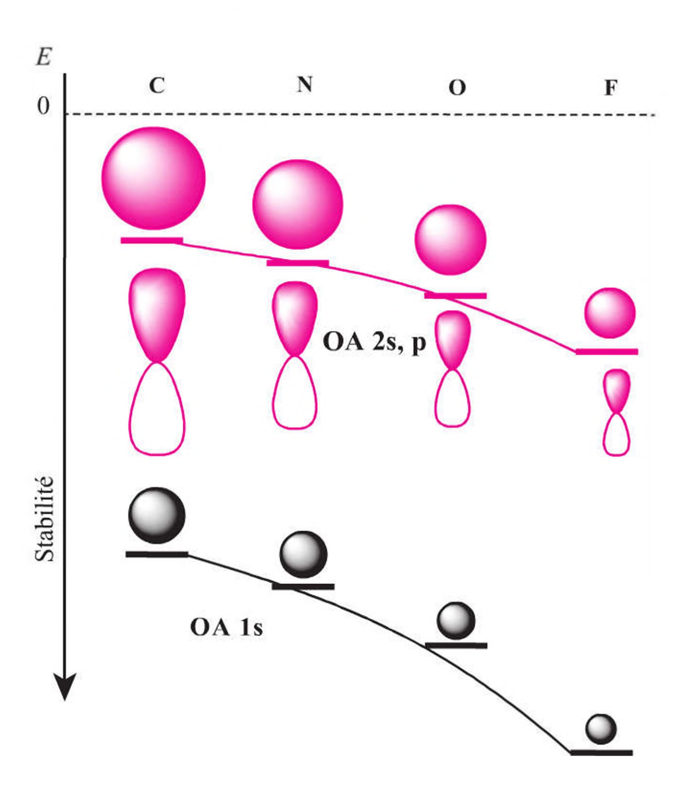
Nous avons vu dans la fiche précédente qu'une OA est représentée graphiquement par un volume contenant par convention une probabilité donnée de contenir l'électron (98 % par exemple).

Fiche 27

La taille de ce volume est conditionnée par la forme de la partie angulaire et par l'exponentielle de la partie radiale. Pour n donné, plus Z (ou Z^*) est grand, plus l'OA est compacte. Or, l'énergie de l'OA considérée dépend également de Z (ou Z^*). Il est aisé d'en tirer la conclusion qualitative suivante : plus Z (donc également Z^*) est grand, plus l'énergie d'une OA est négative et plus elle est compacte.

> Z (ou Z^*) croît → $E(n)$ croît (en valeur négative) → $\Psi(n)$ devient plus compacte

Le schéma qualitatif de la figure permet de mémoriser cet ensemble de résultats.



Les écarts relatifs deviennent moins marqués pour les éléments plus lourds que C, N, O, F. Cela résulte du fait que les exposants de Slater Z^* varient moins du fait de l'effet d'écran des couches intermédiaires.

La taille des OA est également liée aux rayons atomiques qui sont donnés dans la fiche 194.


Fiche 194

Nous voyons sur la figure précédente que l'énergie des OA s'inscrit sur des arcs de paraboles plus ou moins courbés. Cela reflète le résultat obtenu par le traitement de l'atome de Bohr où nous avons trouvé pour l'énergie une variation du type $E(n) = -KZ^2/n^2$ et, de façon concomitante $r(n) = K'n^2/Z$.


Fiche 19



Le potentiel d'ionisation (PI) et l'affinité électronique (AE)

Avec le potentiel d'ionisation (*PI*) et l'affinité électronique (*AE*), nous abordons des données expérimentales directement liées à la nature quantique des OA. Au sein d'un même atome, les énergies obtenues ne varient pas de façon continue mais discrète.

1. Potentiel d'ionisation d'un atome

L'ionisation d'un atome consiste à lui arracher un électron. Le processus s'écrit selon :

$$X \rightarrow X^+ + e^- \qquad \Delta E = E(X^+) + E(e^-) - E(X) = PI$$

L'énergie de l'électron non lié « envoyé à l'infini » étant nulle, le bilan se ramène donc à la différence d'énergie entre l'état ionisé et l'état initial. L'ionisation est endothermique, le bilan thermodynamique du processus étant positif.

Le potentiel d'ionisation, *PI*, est la plus petite énergie qu'il faut fournir à l'atome pour lui arracher un électron.

Le tableau suivant regroupe les *PI* pour quelques éléments usuels. Les valeurs sont données en eV.

Atome	H	C	N	O	F	Ne	Li	Na	K	Mg	Ca
PI	13,60	11,26	14,53	13,61	17,42	21,56	5,39	5,14	4,33	7,64	6,11

Éléments électronégatifs et électropositifs

Le tableau précédent fait apparaître deux grandes familles d'éléments :

- ceux qui perdent difficilement un électron (O, F) et sont de ce fait appelés **électronégatifs** ;
- ceux qui en perdent un très aisément (tels les métaux Li, Na, etc.) et sont appelés **électropositifs**, en ce sens qu'ils donnent facilement un ion positif.

Relation entre *PI* et énergie des OA

D'une façon générale, l'énergie qu'il faut fournir pour ioniser un atome est égale à l'énergie de l'OA qui contient l'électron arraché. Le potentiel d'ionisation, qui est la plus faible de ces énergies, correspond ainsi à l'arrachement de l'électron le plus externe : pour le carbone par exemple, il s'agit d'un électron placé dans une OA 2p.

En augmentant l'énergie fournie à l'atome, il est aussi possible d'arracher un électron placé dans des OA plus profondes, par exemple l'OA 2s pour l'atome de carbone. On parlera alors de deuxième potentiel d'ionisation de l'atome puis de troisième (pour la couche 1s du carbone), etc.

Le cas particulier des métaux de transition


Fiche 24

Dans la première série de transition, les OA 3d se remplissent après l'OA 4s selon la règle de Klechkowski. On pourrait en déduire que la première ionisation du métal se produit en arrachant les électrons des OA 3d. Ce n'est pas le cas : la première ionisation d'un métal de transition correspond à l'arrachement d'un électron 4s :

$$M\ [Ar]4s^2 3d^m \Rightarrow M^+\ [Ar]4s^1 3d^m$$

De même, la deuxième ionisation correspondra à l'arrachement du second électron de l'OA 4s :

$$M^+ \ [Ar]4s^1 3d^m \Rightarrow M^{2+} \ [Ar]4s^0 3d^m$$

C'est donc le troisième potentiel d'ionisation qui fournit l'énergie des OA 3d pour les métaux de la première série de transition.

2. L'affinité électronique (AE)

Cette grandeur est définie par le processus d'attachement d'un électron à l'atome conduisant à un ion négatif selon :

$$X + e^- \rightarrow X^- \qquad \Delta E = E(X^-) - E(X) = -AE$$

En général, l'anion formé est plus stable que l'atome neutre et, afin de garder des nombres positifs pour l'*AE*, celle-ci est égale à l'opposé du bilan thermodynamique utilisé (réactifs → produits). Le tableau suivant réunit les *AE* de quelques atomes choisis (valeurs en eV).

Atome	H	Li	C	N	O	F	S	P	Cl	Br
AE	0,75	0,62	1,26	0,05	1,47	3,40	2,07	0,75	3,61	3,36

Le tableau fait apparaître deux familles d'éléments :

- les atomes ayant une faible *AE* (H, Li, N, P) ;
- ceux qui ont une forte *AE* (O, F, S, Cl, Br).

Nous retrouvons ici un écho du tableau précédent : quand l'OA est très stable (énergie très négative), elle peut accommoder un électron supplémentaire et donner un anion stable pour autant que le principe d'exclusion le permette. C'est particulièrement évident pour les halogènes (F, Cl, Br, I) qui n'ont que sept électrons dans la couche externe.

La propension d'un élément à capter un électron est caractérisée par son *AE.* Les valeurs du tableau montrent qu'il est difficile d'expliquer les tendances observées pour ces mesures expérimentales. Cela tient au fait que dans les anions, les interactions entre électrons sont importantes et difficiles à évaluer. De plus, les mesures d'*AE* sont difficiles à mettre en œuvre. Les chimistes préfèrent en général se rapporter à une grandeur empirique, l'électronégativité.


Fiche 30

Existe-t-il une relation entre *PI* et *AE ?*

En dehors de considérations très qualitatives, les deux valeurs ne sont pas directement liées. En effet, les deux bilans thermodynamiques font intervenir des espèces très différentes. Dans le cation X^+ et l'anion X^-, les interactions entre électrons ne jouent pas le même rôle et il est très difficile de prévoir l'évolution de celles-ci le long d'une ligne ou d'une colonne. La notion d'électronégativité, développée dans la fiche suivante, est plus aisée à concevoir et manipuler.


Fiche 30

Une fois encore nous trouvons un très bon accord entre les propriétés des OA et les valeurs expérimentalement mesurées, même si les corrélations restent au niveau empirique. Il faut en effet des calculs quantiques très élaborés pour parvenir aux grandeurs réelles du *PI* et de l'*AE*, mais cela reste évidemment possible.



L'électronégativité

L'électronégativité est une notion empirique très utilisée en chimie. Elle permet de décrire qualitativement la polarisation de la densité électronique dans un environnement moléculaire. Elle repose sur une idée simple : l'atome le plus électronégatif attire vers lui les électrons présents. Il est possible d'en suivre les grandes tendances observées à partir des données de la fiche 29.


Fiche 29

1. Définition de l'électronégativité

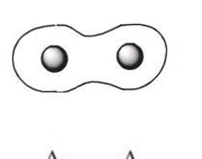


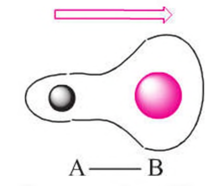
On définit l'électronégativité d'un atome comme sa capacité à attirer les électrons à lui au sein d'une molécule.

Cette propriété peut être intuitivement rapprochée des propriétés atomiques définies précédemment. Un atome auquel il est difficile d'arracher un électron (grand *PI*) sera électronégatif ; de même s'il se lie fortement à un électron excédentaire (grande *AE*). Afin d'illustrer le rôle de cette grandeur, envisageons les deux situations de la figure suivante.


Fiche 29

Les électrons sont attirés vers B

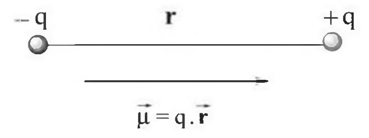




B plus électronégatif que A

Dans la molécule A_2, la densité électronique est distribuée symétriquement autour des deux atomes. Dans la molécule AB, la densité électronique totale est « drainée » vers l'atome le plus électronégatif. A transfère une partie de sa densité électronique vers B et devient de ce fait faiblement positif, ce que nous notons $A^{\delta+}$ ($\delta < 1$). De la même façon, la densité électronique de B devient $B^{\delta-}$ et un dipôle permanent apparaît. Deux charges +q et –q, séparées par une distance *r* créent un moment dipolaire $\vec{\mu} = q \cdot \vec{r}$.


Fiche 35





Notons la convention d'orientation du moment dipolaire, qui est dirigé du pole négatif vers le pole positif. En règle générale, on ne donne que la valeur absolue du moment dipolaire. En effet, dans les molécules, il est dirigé du centre de gravité des charges négatives vers celui des charges positives.

2. Calcul de l'électronégativité

Il existe de nombreuses façons de calculer l'électronégativité d'un atome, ce qui a donné plusieurs échelles. Citons pour mémoire celle de Mulliken qui définit l'électronégativité χ comme la moyenne du premier potentiel d'ionisation (PI_1) et de l'affinité électronique (AE) : $\chi = 1/2\ K_M\ (PI_1 + AE)$.

L'échelle de Pauling est la méthode la plus employée.

Pauling compare les énergies de liaison (Δ) des molécules A_2, B_2 et AB. Il définit :

$$\Delta'(A{-}B) = \Delta(A{-}B) - [\Delta(A{-}A) \times \Delta(B{-}B)]^{1/2}$$

La différence d'électronégativité ($\chi_A - \chi_B$) entre les atomes A et B est alors définie par la relation :

$$\Delta'(A{-}B) = K\ (\chi_A - \chi_B)^2$$

K est une constante qui s'exprime en eV ; en conséquence, l'électronégativité est une grandeur sans dimension. Comme cette formule ne permet de calculer que des différences d'électronégativité, on fixe arbitrairement celle de l'atome d'hydrogène à 2,2.

Le tableau suivant regroupe les électronégativités des éléments des quatre premières lignes de la classification périodique :

H							
2,2							
Li	Be		B	C	N	O	F
0,98	1,57		2,04	2,55	3,04	3,44	3,98
Na	Mg		Al	Si	P	S	Cl
0,93	1,31		1,61	1,90	2,19	2,58	3,16
K	Ca		Ga	Ge	As	Se	Br
0,82	1,00	(dix métaux entre 1,50 et 1,80)	1,81	2,01	2,18	2,55	2,96

Nous retrouvons dans les données du tableau les grandes tendances déjà observées pour les *PI* et les *AE*. Il faut noter :

- une variation presque régulière, par incrément de 0,5, pour les éléments les plus fréquemment utilisés en chimie (de B à F) ;
- deux grandes tendances : sur une ligne, l'électronégativité croît de gauche à droite et elle décroît en général du haut vers le bas sur une colonne ;
- la forte électronégativité des atomes du type O, S, halogènes et la faible électronégativité des métaux en général.

L'électronégativité est une notion très utilisée par les chimistes et fait partie des connaissances de base indispensables voire de l'outillage mental du chimiste.


Fiche 195



Les valences usuelles des éléments

Les électrons des couches profondes ne sont pas affectés par la formation des liaisons entre atomes. Seuls les électrons des couches les plus externes (de nombre *n* le plus élevé) sont concernés. Cette constatation nous conduit à la notion de couche et d'électrons de valence qui joue un rôle central dans la description et la compréhension des propriétés chimiques des atomes et des molécules.

1. Les couches de valence

Considérons les énergies ($kJ \cdot mol^{-1}$) des OA des éléments usuels H, C, F, P.



Fiche 192

	H	C	F	P
1s	- 1 312,7	- 29 720,7	- 69 260,7	- 209 961,2
2s		- 1 837,8	- 4 122,0	- (3s) 2 625,5
2p		- 1 129,0	- 2 231,7	- (3p) 1 024,0

Nous voyons que l'énergie des couches internes est très grande devant celles des couches externes pour C, F et P. De plus, les énergies des couches externes sont du même ordre de grandeur (10^3 $kJ \cdot mol^{-1}$). Les énergies des liaisons simples entre atomes se situent entre 300 et 500 $kJ \cdot mol^{-1}$; elles apparaissent alors comme une fraction de l'énergie des couches externes. La notion de couche de valence découle de ce constat.

Seuls les électrons des couches externes participent à la formation des liaisons et conditionnent l'ensemble des propriétés chimiques des éléments. La définition d'une **couche de valence** en découle : elle est généralement constituée par l'ensemble des OA occupées de plus grand nombre quantique principal *n*. Les électrons contenus dans la couche de valence sont appelés **électrons de valence**.

2. La valence usuelle d'un élément

Considérons les éléments allant de l'hydrogène au néon. Le nombre de leurs électrons de valence et les composés stables et neutres qu'ils forment avec l'hydrogène sont les suivants :

Élément	H	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Électrons de valence (V)	1	1	2	3	4	5	6	7	8
Composés	H_2	LiH	BeH_2	BH_3	CH_4	NH_3	OH_2	FH	aucun
Nombre de H (N)	1	1	2	3	4	3	2	1	0

Si V est le nombre d'électrons de valence et N le nombre d'atomes d'hydrogène dans chaque composé, nous constatons que le nombre $S = V + N$ est toujours pair et au plus égal à 2 (cas de H_2 et LiH) ou 8.

La valence d'un élément est égale au nombre maximal d'atomes d'hydrogène qu'il peut accommoder pour former une molécule neutre, de telle façon que l'égalité $S = V + N \leq 8$ soit respectée. Dans ces conditions :

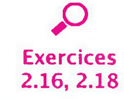
- H, Li et F sont monovalents ;
- Be et O sont divalents ;
- B et N sont trivalents ;
- C est tétravalent.

Ces éléments peuvent toutefois présenter des cas de valence inférieure à la valence maximale. Un composé pour lequel $2 < S < 8$ est dit **insaturé** et quand $S = 2$ ou 8, il est **saturé**, l'ensemble des électrons qui l'entourent possédant la structure du doublet ou, ce qui est plus fréquent, de l'octet.


Fiche 33

La condition $S = V + N \leq 8$ est imposée par le fait que la couche de valence de l'élément considéré comporte au plus 4 OA (1 OA 2s + 3 OA 2p) qui peuvent recevoir 8 électrons au plus. Cette analyse s'applique aux atomes des 2e et 3e lignes de la classification périodique. Elle est souvent résumée sous l'appellation de **règle des huit électrons périphériques** ou **règle de l'octet**.

> Cette définition n'est strictement valable que pour les éléments allant de H à Ne. À partir de la troisième ligne de la classification, il existe des composés hypervalents pour lesquels $S > 8$.)


Fiche 34

3. Les métaux de transition du bloc d

Pour ces éléments, la configuration électronique de valence est : $ns^2\ (n-1)d^x$, où x varie de 1 à 10 et n peut prendre les valeurs 4, 5 ou 6. Il y a donc en tout, une OA ns, trois OA np et cinq OA $(n-1)$d disponibles, soit 9 OA qui peuvent au total accueillir 18 électrons. Pour les métaux de transition, la règle de l'octet doit donc être remplacée par la **règle des 18 électrons**.

Exercices 2.16, 2.18

4. Les éléments $ns^2\ np^x$ (n = 4, 5 ou 6)

Les deux règles (règle de l'octet et règle des 18 électrons) paraissent valides pour les éléments situés dans la classification périodique, à la droite des métaux de transition du bloc d (de Ga à Kr, de In à Xe et de Tl à Rn). Ces deux règles conduisent bien sûr à la même définition de la valence de l'élément considéré, mais donnent des nombres d'électrons de valence différents. Par exemple, l'arsenic (As, $Z = 33$) présente la configuration électronique : [Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^3$. Selon la règle de l'octet, il possède 5 électrons de valence et 15 selon la règle des 18 électrons. Pour tous ces éléments, c'est la règle de l'octet qui définit correctement le nombre d'électrons de valence. La raison est que l'énergie des orbitales d baisse notablement de la gauche vers la droite de la classification périodique (donc au fur et à mesure de leur remplissage). Ces orbitales doivent donc être considérées comme des orbitales de cœur dès qu'elles sont entièrement remplies (configuration nd^{10}). L'arsenic ne possède donc, compte tenu de cette dernière remarque, que 5 électrons de valence.


Tableau périodique



Les grandes familles d'éléments



La classification périodique présente l'ensemble des éléments connus. Ils sont regroupés dans un tableau de 7 lignes et 18 colonnes, appelé **table de Mendeleïev** ou **classification périodique**. Les atomes sont numérotés à partir de l'hydrogène ($Z = 1$) jusqu'au Copernicium ($Z = 112$).

1. Le numéro de l'élément



Ce numéro, porté en haut à gauche de chaque case, est le nombre Z de protons du noyau. Il définit également le nombre total d'électrons présents dans l'atome neutre.

Le nombre de masse A figure en bas de chaque case, sous le nom de l'atome.

2. La numérotation des lignes

La première ligne ne comporte que H et He, ce dernier élément étant un gaz rare, avec sa couche K ($1s^2$) saturée. Les lignes 2 et 3 correspondent au remplissage des OA 2s et 2p (ou 3s et 3p). La numérotation complète ne commence qu'à la ligne 4 (remplissage de l'OA 4s puis des OA 3d puis 4p). Cette disposition graphique est justifiée par le remplissage des couches électroniques, chaque ligne aboutissant à un gaz rare pour lequel la couche de valence est saturée.

3. La numérotation des colonnes

Les colonnes sont numérotées de 1 à 18, mais cette numérotation s'accompagne d'une seconde notation, constituée par un chiffre romain allant de I à VIII, accolé à la lettre A ou B.



• **Les indices IA à VIIA** Ils rappellent le nombre d'électrons de valence de l'élément contenus dans l'ensemble occupé (ns + np) de plus grand indice n. Par exemple, pour O, colonne VIA, nous avons la distribution en couches (K, $2s^2$, $2p^4$), soit 6 électrons de valence. Pour le fluor, VIIA, nous avons (K, $2s^2$, $2p^5$), avec 7 électrons de valence. Il en va de même pour les éléments S (K, L, $3s^2$, $3p^4$) (VIA) ou Br (K, L, M, $4s^2$, $4p^5$) (VIIA). Ces indices sont utiles pour définir les propriétés chimiques des grandes familles d'éléments.
Notons qu'il n'y a pas d'indice VIIIA, pour la dernière colonne, celle des gaz rares. En effet, ceux-ci ayant leur couche de valence saturée, ils ne ne se combinent pas aux autres automes.



• **Les indices IIIB à VIIB** Ils caractérisent le nombre d'électrons contenus dans la couche de valence formée par les OA du type : [$(n-1)$d + (n)s]. Pour l'ensemble allant de IIIB à VIIIB, nous avons par exemple : Ti (K, L, {$3s^2$, $3p^6$}{$3d^2$, $4s^2$}) entraînant l'indice IVB (4 électrons de valence). De même, pour Fe, nous avons la distribution (K, L, {$3s^2$, $3p^6$}{$3d^6$, $4s^2$}), d'où l'indice VIIIB.

• **Les indices VIIIB, IB et IIB sont particuliers** En effet, l'indice VIIIB est attribué à la triade formée par les colonnes 8, 9 10. Les indices IB et IIB ne donnent que le nombre d'électrons présents dans la couche de type ns de plus grand nombre quantique n.



Les indices attribués aux colonnes sont avant tout d'usage pratique, ils servent à caractériser les propriétés chimiques des grandes familles d'éléments. Il n'est pas question de les retenir, la table de Mendeleïev étant omniprésente dans tous les lieux fréquentés par les chimistes.

4. Les grandes familles d'éléments

Ces familles ont été initialement définies sur des bases expérimentales. Leurs propriétés ont été entièrement corroborées par la théorie électronique. On les présente généralement en fonction des colonnes où les éléments sont placés.

Les alcalins et alcalino-terreux

Ils sont constitués par les colonnes 1 (alcalins) et 2 (alcalino-terreux). Ces éléments sont électropositifs et perdent aisément leurs électrons de type *n*s pour conduire à des cations ayant la structure électronique du gaz rare les précédant. Par exemple Li ($1s^2$, $2s^1$) donne Li^+ ($1s^2$), qui a la structure électronique de l'hélium. De même Mg (K, L, $3s^2$) donne Mg^{2+} (K, L) ayant la structure électronique de Ne.

Les métaux de transition

Ils vont des colonnes 3 à 12. Ce sont des éléments pour lesquels la couche *n*s est peuplée avant la couche (*n* – 1)d. Les exceptions à la règle de Klechkowski deviennent très fréquentes à partir de la deuxième ligne des éléments de transition.


Exercices 2.11, 2.19

La colonne IIIA

Ces éléments trivalents forment des composés insaturés en électrons du type MA_3 (par exemple $AlCl_3$) où l'atome est formellement entouré de 6 électrons et tend de ce fait à accepter aisément des électrons venant d'un partenaire. Ce sont généralement des acides de Lewis.


Chapitre 3

La colonne IVA

Elle revêt une importance toute particulière car elle regroupe deux des éléments les plus importants : le carbone pour l'ensemble des processus naturels liés à la vie et le silicium, omniprésent dans le monde minéral.

La colonne VA

Elle comporte des éléments trivalents, conduisant à des substances basiques dont le prototype est NH_3 (ammoniac). À partir de la ligne 3, certains composés hypervalents sont observés.


Exercice 2.20

La colonne VIA

Les éléments de cette colonne sont divalents, mais présentent aussi des composés hypervalents, comme pour la colonne VA.

La colonne VIIA

Elle comprend les halogènes, monovalents qui conduisent, entre autres, aux hydracides ClH, BrH, IH, qui sont des acides forts.



L'uranium et l'énergie nucléaire

L'uranium naturel ${}^{238}_{92}U$ possède, à raison de 0,7 %, l'isotope ${}^{235}_{92}U$ qui est **fissile**. Cela signifie qu'en capturant un ou plusieurs neutrons, il se scinde en deux noyaux plus légers avec émission de deux ou trois nouveaux neutrons. Parmi les fissions les plus fréquentes, nous avons :

$$ {}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{148}_{57}La + {}^{85}_{35}Br + 3\,{}^{1}_{0}n $$

$$ {}^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{140}_{54}Xe + {}^{94}_{38}Sr + 2\,{}^{1}_{0}n $$

Le bilan en masse Δm est tel que la fission d'**un seul** atome de ${}^{235}_{92}U$ libère une énergie de 193 MeV soit $3{,}092 \times 10^{-11}$ J. Pour éviter que la réaction ne devienne explosive, il faut maîtriser la chaîne de propagation ce qui est réalisé par certains milieux qui ralentissent les neutrons, par exemple l'eau lourde, D_2O. Le plutonium, formé à partir de l'uranium n'existe à l'état naturel qu'à l'état de traces, il est formé dans les réacteurs nucléaires, à partir de la fission de l'uranium.

La matière première : l'uranium naturel

Contrairement à une idée reçue l'uranium n'est pas un élément rare, son abondance est supérieure à celle de l'argent, voisine de celle de l'arsenic. Mais les minerais exploitables sont en petit nombre. Une tonne de minerai de qualité ne contient que 2,7 g de matériau utilisable. La production annuelle est d'environ 50 000 tonnes. L'unité fixant le prix de l'uranium est le « *yellow cake* », une pâte jaune contenant de l'oxyde U_3O_8 dont l'appellation commerciale est U3O8, au prix moyen de 66 €/kg. À l'heure actuelle, 30 % de la production d'uranium provient du Kazakhstan, mais les plus importantes réserves sont situées en Australie.

Le problème de l'enrichissement

Afin de disposer de combustible produisant de grandes quantités d'énergie, il faut *enrichir* l'uranium naturel en son isotope ${}^{235}U$. Cette opération est délicate à mener et différentes méthodes chimiques, toutes basées sur la ségrégation par masses, ont été ou sont utilisées. Citons la diffusion gazeuse de UF_6 gazeux, la séparation en phase liquide, ou plus récemment l'ultracentrifugation. Dans cette technique, les dérivés de ${}^{238}U$ sont éjectés vers l'extérieur plus efficacement que ceux de l'isotope léger.

L'industrie nucléaire

L'industrie nucléaire produit en France environ 75 % de l'électricité utilisée et 20 % de l'énergie totale dépensée. Elle est gérée par environ 40 000 personnes. Cette exploitation dispose de nombreux avantages : l'électricité produite ne dépend presque pas des fluctuations économiques des sources extérieures, elle ne produit pas de gaz à effet de serre. Mais le problème qu'elle pose est celui des déchets de matériaux radioactifs qui résultent des réactions nucléaires. À ce jour le problème de leur élimination n'est pas résolu et leur stockage pose d'évidents problèmes.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

2.1 L'âge de la Terre est :

- ❑ **a.** $4{,}6 \cdot 10^4$ ans
- ❑ **b.** $4{,}6 \cdot 10^9$ ans
- ❑ **c.** $4{,}6 \cdot 10^{10}$ ans

2.2 L'élément ${}^{13}_{6}X$ est une variété de :

- ❑ **a.** Li
- ❑ **b.** N
- ❑ **c.** C

2.3 L'élément ${}^{5}_{7}X$:

- ❑ **a.** n'existe pas
- ❑ **b.** est radioactif
- ❑ **c.** est un isotope de l'azote

2.4 L'oxygène est généralement :

- ❑ **a.** monovalent
- ❑ **b.** divalent
- ❑ **c.** tétravalent

2.5 L'isotope ${}^{65}Cu$ ($Z = 29$) comporte :

- ❑ **a.** 36 protons et 29 neutrons
- ❑ **b.** 29 protons et 36 neutrons
- ❑ **c.** 30 protons et 35 neutrons

2.6 L'équation de Schrödinger pour les atomes hydrogénoïdes comporte :

- ❑ **a.** un terme d'interaction avec un champ magnétique
- ❑ **b.** des termes sur l'énergie cinétique et potentielle
- ❑ **c.** n'est valable que si $n < 4$

2.7 Quels nombres quantiques sont-ils compatibles ?

- ❑ **a.** $n = 2$, $l = 0$, $m = 1$
- ❑ **b.** $n = 3$, $l = 2$, $m = -2$
- ❑ **c.** $n = 2$, $l = 1$, $m = 3$

2.8 Les éléments suivants sont classés par ordre d'électronégativité croissante :

- ❑ **a.** Li, O, C
- ❑ **b.** Be, F, N
- ❑ **c.** B, N, F

Réponses

2.1 **b**

2.2 **c.** $Z = 6$ est le nombre de protons du carbone.

2.3 **a.** Le nombre $A = Z$ protons + x neutrons doit être supérieur (ou égal dans le cas de l'hydrogène ^1_1H) à Z.

2.4 **b.** L'oxygène est le plus souvent divalent, par exemple dans H_2O.

2.5 **b.** a et c ont un nombre de protons supérieur à Z = 29.

2.6 **b.** L'opérateur hamiltonien $H = E_{cinétique} + E_{potentielle}$ ne comporte pas d'autres termes dans l'hypothèse de l'atome hydrogénoïde.

2.7 **b.** Nous avons pour les nombres quantiques : $0 \leq l \leq n - 1$, $-l \leq m \leq l$.

2.8 **c.** L'ordre mesuré est B, C, N, O, F.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 465).

Dans les problèmes suivants, l'unité de masse molaire est notée u.

2.1 À l'aide de la classification périodique préciser le nombre de nucléons présents dans les isotopes suivants : ^{14}C, ^{13}C, ^{235}U, ^{238}U en les écrivant sous la forme $^{A}_{Z}X$.

2.2 La masse molaire de l'uranium naturel est 238,03 u. L'abondance des isotopes est : ^{238}U (99,3 %) et ^{235}U (0,7 %). Calculer les masses molaires M_1 et M_2 de ces deux isotopes, en posant qu'en première approximation $M_1(^{238}U) = M_2(^{235}U) + 3$.

2.3 Considérons l'élément X avec $Z = 17$. Il comporte deux isotopes, l'un de masse 34,96853 u (abondance 75,78 %) et l'autre de masse molaire 36,96590 u (abondance 24,22 %).
Quel est l'élément X ? Calculer sa masse molaire et écrire sous la forme $^{A}_{Z}X$ les deux isotopes.

2.4 Calcul du défaut de masse D_m. En négligeant la contribution des électrons, la décomposition d'un noyau en protons et neutrons correspond à l'équation formelle :

$$^{A}_{Z}X + D_m \rightarrow Z \text{ protons} + (A - Z) \text{ neutrons.}$$

En unités de masse atomique, u (u.m.a.) la masse du proton est 1,0074 u et celle du neutron 1,0086 u. La masse molaire du béryllium, $^{9}_{4}Be$, est 9,0122 u et il ne possède pas d'isotope stable.

a) Calculer son défaut de masse D_m.

b) Calculer l'énergie de liaison par nucléon (ELPN, BEPN en anglais) en $J \times nucléon^{-1}$.

c) Donner la même quantité pour une mole en $J \cdot mol^{-1}$.

Évaluer cette énergie sachant qu'une tonne de pétrole (tep) fournit une énergie équivalente à 41,9 GJ (1 GJ = 10^9 J).

On prendra : $1\ u = 1{,}6605402 \times 10^{-27}$ kg ; $c = 3 \times 10^8\ m \cdot s^{-1}$ et $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$.

2.5 Compléter les séquences radioactives suivantes en tenant compte du fait que la charge totale doit rester constante :

a) $^{3}_{1}H \rightarrow e^- + {}^{3}_{x}Y$;

b) $^{15}_{8}O \rightarrow e^+ + {}^{15}_{x}X$;

c) $^{x}_{2}He \rightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{4}_{2}He$;

d) $^{9}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C + X$;

e) $^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow X$;

f) $^{239}_{92}U \rightarrow {}^{239}_{93}Np + X$;

g) $^{239}_{93}Np \rightarrow X + e^-$.

2.6 Un morceau de sarcophage, isolé de l'air jusqu'à aujourd'hui, contient 60 % de ^{14}C rapporté à l'air ambiant actuel. Quel est son âge ? On prendra $t_{1/2} = 5\ 760$ ans.

2.7 On considère une particule quantique astreinte à se déplacer dans une boîte de longueur L.

a) Écrire l'équation des fréquences associées.

b) Écrire l'équation donnant l'énergie cinétique en fonction de la fréquence.

2.8 Dans le modèle de l'atome de Bohr, les relations définissant $r(n)$, le rayon moyen de l'orbitale et $E(n)$ l'énergie qui est associée sont :

$$r(n) = \frac{\varepsilon_0 n^2 h^2}{\pi m Z e^2} \ ; \ E(n) = -\frac{m Z^2 e^4}{8 \varepsilon_0{}^2 n^2 h^2}$$

Pour l'atome d'hydrogène, le rayon moyen de l'orbitale 1s est $a_0 = 5{,}2918 \times 10^{-11}$ m et l'énergie $E_0 = -2{,}1798 \times 10^{-18}$ J.

a) Écrire $r(n)$ en fonction de a_0 et n et $E(n)$ en fonction de E_0 et n, pour Z quelconque.

b) Calculer E_0 pour une mole dans le système SI ($N_A = 6{,}022 \times 10^{23}\ mol^{-1}$).

c) Même question pour E_0 en eV sachant que 1 eV = 1,6022 × 10^{-19} J.

d) Écrire $E(n)$ en eV.

2.9 Écrire tous les nombres quantiques l, m possibles pour $n = 3$.
Caractériser les sous-couches ainsi définies.

2.10 Les combinaisons suivantes sont-elles possibles ?

a) $n = 2$, $l = 2$, $m = -2, -1, 0, 1, 2$.

b) $n = 4$, $l = 3$, $m = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$.

c) $n = 5$, $l = 1$, $m = -1, 0, 1$.

d) $n = 5$, $l = 4$, $m = -4, -3, -2, -1, 0, 1, 2, 3, 4$.

2.11 Donner l'ensemble des orbitales correspondant à $n = 4$.

2.12 Sur un atome donné, les orbitales (OA) 1s et $2p_z$ s'écrivent sous la forme abrégée :

$$1s = N \exp(-\rho r) \text{ et } 2p_z = N'r \exp(-\rho' r) \times \cos \theta.$$

Montrer que ces deux OA sont orthogonales.

2.13 Le nombre de surfaces nodales d'une fonction d'onde (OA) de nombre quantique principal n est égal à $n - 1$. Parmi ces nœuds, l proviennent de la partie angulaire et $n - l - 1$ de la partie radiale.
Combien de nœuds possèdent les fonctions suivantes : 1s, 2s, 2p, 3s ?
Quelle est leur nature ?

2.14 Nous nous proposons d'étudier la composition des deux OA de type 2p dans le plan Oxy. Les OA $2p_x$ et $2p_y$ sont assimilées à des vecteurs unitaires dirigés selon les axes Ox et Oy. On s'intéresse aux deux combinaisons :

$$\Psi_1 = a2p_x + b2p_y \text{ et } \Psi_2 = b2p_x - a2p_y.$$

où a et b sont deux nombres positifs.

a) Représenter qualitativement ces deux combinaisons.

b) Montrer que Ψ_1 et Ψ_2 sont orthogonales.

c) Normaliser Ψ_1 et Ψ_2.

2.15 Les configurations électroniques suivantes sont-elles possibles ? Lorsqu'elles le sont, donner le nom de l'atome concerné et préciser s'il est à l'état fondamental ou excité.

2p 2s 1s — **1**

2p 2s 1s — **2**

2p 2s 1s — **3**

2p 2s 1s — **4**

2p 2s 1s — **5**

2p 2s 1s — **6**

2.16

a) En vous aidant de la classification périodique, donner le nom des éléments suivants.

b) Il est pratique d'écrire K, L, M pour les couches complètes (respectivement n = 1 ; n = 2 ; n = 3). Rappeler le nombre d'électrons de ces couches complètes.

c) Quels sont les éléments suivants ?

5 (K)(L)(M)($4s^2$, $4p^6$, $4d^2$, $5s^2$) ; **6** (K)(L)(M)($4s^2$, $4p^6$, $4d^6$, $5s^1$) ; **7** (K)(L)($3s^2$, $3p^6$, $3d^8$, $4s^2$) ; **8** (K)(L)($3s^2$, $3p^6$, $3d^6$, $4s^2$)

d) Les éléments ^{27}Co (K)(L)(M)($3s^2$, $3p^6$, $3d^7$, $4s^2$) et ^{31}Ga (K)(L)(M)($4s^2$)($4p^1$) sont-ils des éléments de transition ?

```
       —                     4s              —
—  —   —   —   —             3d       —   —   —   —   —
   —   —   —                 3p           —   —   —
       —                     3s              —
   ↑   ↑   —                 2p      L{   ⇅   ⇅   ⇅
       ⇅                     2s              ⇅
K{     ⇅        1            1s      K{      ⇅        2

       —                     4s              ⇅
—  —   —   —   —             3d       ⇅   ↑   ↑   ↑   ↑
   ↑   ↑   —                 3p           ⇅   ⇅   ⇅
       ⇅                     3s              ⇅
L{ ⇅   ⇅   ⇅                 2p      L{   ⇅   ⇅   ⇅
       ⇅                     2s              ⇅
K{     ⇅        3            1s      K{      ⇅        4
```

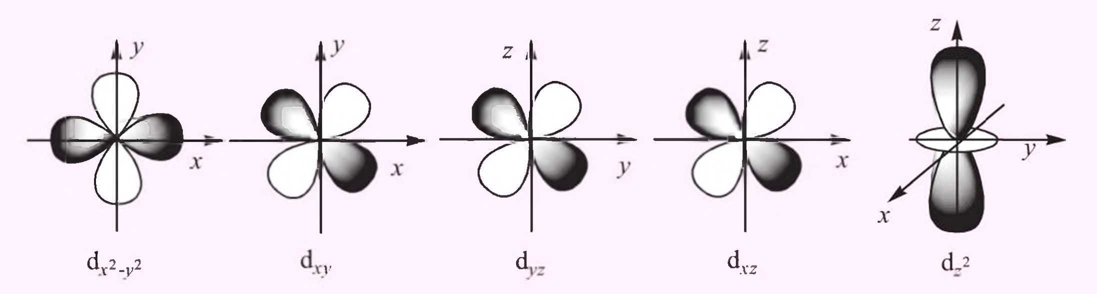
2.17 Calculer la constante d'écran σ et Z^* pour la couche L dans le cas du carbone neutre et du cation C^+. Qu'en conclure ?

2.18

a) Écrire les configurations électroniques du soufre et du chlore.

b) Calculer la constante d'écran et Z^* pour l'électron le plus externe dans les deux cas. Qu'en conclure ?

2.19 Dans la fiche 191 sont données les formes des parties angulaires des OA de type d. Rappelons que ce sont des volumes projetés sur le plan de la feuille avec les conventions d'axes usuelles :



$d_{x^2-y^2}$ d_{xy} d_{yz} d_{xz} d_{z^2}

a) Combien ces OA comportent-elles de plans nodaux ? Le préciser dans le cas des OA d_{xy} et d_{xz}.

b) En coordonnées polaires, la partie angulaire de l'OA d_{z^2} est :

$$Y(\theta, \phi) = \frac{\sqrt{5}}{4\sqrt{\pi}}(3\cos^2\theta - 1).$$

Comment la surface nodale de cette orbitale est-elle définie ? Cet angle vous rappelle-t-il une autre figure géométrique ?

2.20

a) Quelle est la valence de P dans l'acide phosphorique PO_4H_3, sachant que cette molécule possède trois atomes d'hydrogène acides ?

b) Même question pour le trianion $(PO_4)^{3-}$.

2.21 Dans un puits de potentiel infini, la fonction d'onde a pour expression :

$$\Psi_n = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\frac{n\pi x}{L}$$

a) Combien la fonction présente-t-elle de nœuds ?

b) Vérifier qu'elle est normalisée.

c) Vérifier l'homogénéité de la formule donnée.

d) Quelle est la dimension du coefficient de normalisation dans le cas d'une fonction à trois dimensions ?

2.22 Calculer le maximum de la densité radiale de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène. Dans quel cadre ce résultat a-t-il déjà été établi ? On rappelle l'expression de l'orbitale 1s : $1s = N \cdot e^{(-r/a_0)}$

2.23 Montrer que le maximum de densité radiale de l'OA $2p_z$ est égal à $4a_0$. On rappelle l'expression de l'OA $2p_z$: $2p_z = N'(r/a_0)e^{-r/2a_0} \cdot \cos\theta$. Que valent ces maxima pour les OA $2p_x$ et $2p_y$? Justifier.

2.24 On définit le rayon atomique ρ comme le maximum de la densité de probabilité radiale de l'OA occupée la plus externe dans cet atome. Montrer que pour une orbitale de Slater, l'expression du rayon atomique est : $\rho = n^2a_0/Z^*$

2.25 Combien y a-t-il d'OA 5f ? Donner les nombres quantiques correspondants.

2.26 Le Dubnium (Db, Z = 105) a été synthétisé par deux équipes différentes (une russe et l'autre américaine). Le même isotope a été obtenu par deux voies distinctes. La première (équipe russe) est : ${}^{243}_{95}Am + {}^{22}_{10}Ne \rightarrow {}^{260}_{105}Db$.

a) Combien de particules élémentaires sont-elles formées avec le Dubium ?

Le même élément a été obtenu par la voie suivante (équipe américaine) : ${}^{249}_{98}Cf + {}^{A}_{Z}X \rightarrow {}^{260}_{105}Db + 4\,{}^{1}_{0}n$. Identifier la nature de X, son nombre de charge Z et son nombre de masse A.

b) L'isotope 261 du Dubnium a été obtenu par les deux voies décrites précédemment ; par la première voie, quelles particules sont-elles formées ? Par la seconde, quel isotope du Californium doit-on utiliser pour obtenir le même nombre de neutrons ?

c) L'équipe américaine a obtenu deux isotopes du Dubnium en faisant réagir deux isotopes de l'oxygène avec le Berkélium. Préciser, dans chaque cas, le nombre de masse (A et B) de l'isomère obtenu. ${}^{249}_{97}Bk + {}^{16}_{8}O \rightarrow 4\,{}^{1}_{0}n + {}^{A}_{105}Db$ ${}^{249}_{97}Bk + {}^{18}_{8}O \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + {}^{B}_{105}Db$

2.27 La technique d'étude des tumeurs au PET-scan (voir le focus du chapitre 9), est basée sur l'ingestion par le patient d'un composé organique marqué au ^{18}F. Cet élément instable, d'une durée de vie d'environ deux heures se décompose selon le processus :

$^{18}F \rightarrow {}^{18}O + \beta^+$ (positon, antiélectron, chargé positivement). En rencontrant un électron le positon s'annihile selon le processus : $\beta^+ + \beta^- \rightarrow 2$ photons, dirigés selon des directions opposées. Un enregistreur analyse les photons reçus.

a) Expliquer la réaction de décomposition de ^{18}F et la raison pour laquelle un positon est émis.

b) La réaction d'annihilation consommant la masse des deux particules β^+ et β^-, quelle est, en eV, l'énergie des deux photons émis ?

c) Calculer la longueur d'onde de ces photons ; à quel type de radiation correspond-elle ? On donne : masse de l'électron $9{,}11 \times 10^{-31}$ kg ; $c = 3 \times 10^8$ m·s^{-1} ; $h = 6{,}63 \times 10^{-34}$ J·s ; 1 eV = $1{,}60 \times 10^{-19}$ J.



Chapitre 3

La liaison chimique

Objectifs

Ce chapitre décrit les liaisons entre espèces chimiques. Nous exposons dans un premier temps l'approche classique (fiches 33 à 39) de la théorie de Lewis selon laquelle toute liaison entre deux atomes dans une molécule résulte du partage d'une paire électronique, théorie fondamentale dont est issue la notion de mésomérie qui permet de préciser de nombreuses propriétés chimiques des molécules insaturées.

Nous traitons ensuite de l'approche quantique (fiches 40 à 51) en montrant comment les orbitales atomiques se combinent entre elles pour former des orbitales moléculaires. Les principes de construction des OM sont exposés sur des systèmes simples tels que H_2 ou HeH et sont ensuite appliqués à des molécules plus complexes comme le benzène.

Enfin nous présentons les deux forces (les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals) qui permettent d'établir des liaisons entre les molécules (fiches 51 à 57). Ces liaisons intermoléculaires, particulièrement déterminantes en biologie, permettent également d'expliquer les phénomènes de solvatation.

Les bonus web sur www.chimie-generale.net

Testez vos connaissances sur ce chapitre avec le quiz en ligne corrigé et commenté !

Retrouvez les adresses web correspondant aux contenus suivants :

- Programmes de type Hückel pour le calcul des OM, disponible sur le site HuLiS (iSm2 de Marseille). Utile pour effectuer très simplement des calculs élémentaires sur les orbitales moléculaires des polyènes.
- Vidéo d'une quarantaine de minutes sur la liaison chimique proposée par le Laboratoire de Chimie théorique de l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris).
- Base de données du Laboratoire de Chimie théorique de l'université Pierre et Marie Curie (UPMC, Paris) pour le calcul des structures et des orbitales moléculaires.
- Film sur la structure électronique des molécules.
- Films montrant quelques exemples de réactions chimiques.

Retrouvez les figures en couleurs des orbitales moléculaires de la molécule N_2 et des orbitales moléculaires de type π du butadiène.

Bien évidemment, ces deux nouvelles structures jouent un rôle moins important que la structure (**1**) car la règle de l'octet n'est pas vérifiée pour tous les atomes. Elles servent à affiner la description donnée par (**1**). Le poids de la structure mésomère caractérise cette importance : plus celui-ci est élevé, plus la description de la molécule est proche de celle donnée par la forme mésomère.

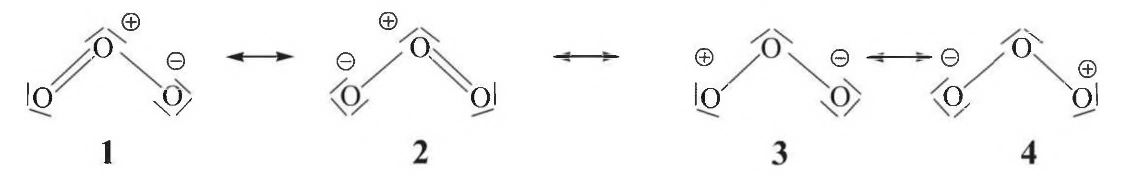
Il est possible de calculer l'énergie propre de chaque forme mésomère. Lorsqu'une molécule est décrite par la résonance entre deux structures, son énergie est toujours plus basse que celle de chaque forme mésomère prise séparément. On définit alors l'**énergie de résonance** qui est la différence entre l'énergie de la molécule et celle de la forme mésomère la plus basse. L'énergie de résonnance correspond toujours à une stabilisation ; lorsqu'une forme mésomère présente un poids faible, l'énergie de résonance qui lui est associée est faible. Elle est maximale lorsque les poids des différentes formes sont égaux comme dans le cas de l'anion allyle.

2. Le choix des formes mésomères

Il est souvent possible de construire un grand nombre de formes mésomères pour une molécule en effectuant un ou plusieurs mouvements de doublets. Comment choisir celles qui participent notablement à la description de la molécule ? Trois règles doivent être respectées dans la mesure du possible :

- la règle de l'octet doit être vérifiée pour chaque atome ;
- il doit apparaître le plus de liaisons possible ;
- les charges formelles doivent être évitées.

L'exemple de la molécule d'ozone (O_3), qui est acylique, permet d'illustrer ces règles : deux jeux de deux structures mésomères (**1** et **2** ou **3** et **4**) ont été proposés pour décrire cette molécule. On remarquera que, pour l'ozone, il est impossible d'écrire une structure de Lewis qui ne fasse pas apparaître de charges formelles.



La règle de l'octet est vérifiée pour chacun des atomes dans **1** et **2** alors qu'un atome d'oxygène est déficient dans **3** ou **4**. De plus, il apparaît trois liaisons dans **1** et **2** et seulement deux dans **3** et **4**. C'est donc le premier jeu qui décrit le mieux la structure électronique de l'ozone.

Historiquement, ce sont cependant les structures **3** et **4** qui, bien que de très faible poids, ont donné le nom de « dipôle 1-3 » à l'ozone ainsi qu'à toute une famille de composés décrits par des structures analogues.



Les distances de liaisons

Plusieurs techniques expérimentales permettent de déterminer la position relative des atomes au sein d'une molécule. On peut alors en déduire la distance qui sépare deux atomes liés, qui est la **distance de liaison**.

1. Variation de la distance de liaison

La structure de Lewis d'une molécule peut permettre de prédire l'évolution des distances de liaison lorsqu'on passe d'une simple à une double ou une triple liaison : plus le nombre de liaisons est élevé et plus la distance de liaison est courte. Des exemples d'évolution sont donnés dans le tableau.



Fiche 34

Évolution des longueurs de liaison X_2 (en pm) en fonction du nombre de liaisons

X	C	N	O
Simple	154	145	148
Double	134	125	121
Triple	120	110	/

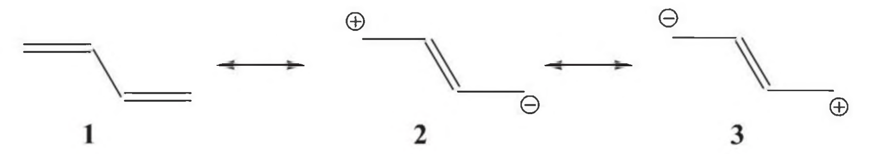


Fiche 37

Une conséquence particulièrement importante concerne les molécules décrites par plusieurs formes mésomères : prenons l'exemple d'une liaison CC simple dans une structure de résonance et double dans une autre. La réalité étant située entre les deux formes mésomères, la distance CC aura une valeur comprise entre celles d'une simple et d'une double liaison. Dans le benzène, qui est décrit à poids égaux par deux structures équivalentes (dites de Kékulé), la distance des liaisons CC obtenue expérimentalement est égale à 140 pm, valeur qui est effectivement intermédiaire entre une double liaison (134 pm) et une simple liaison (154 pm).



Un autre exemple est celui du butadiène, majoritairement décrit par la structure **1**, mais aussi partiellement par l'ensemble des deux structures symétriques **2** et **3**. La liaison CC centrale est donc principalement simple (structure **1**) avec un caractère de double liaison plus faiblement marqué (structures **2** et **3**). On trouve que cette distance de liaison est égale à 148 pm, intermédiaire entre une simple et une double liaison, mais plus proche de la simple que de la double. On remarquera qu'elle est plus grande que dans le cas du benzène où les contributions décrivant des liaisons simple et double sont équivalentes.



2. Le rayon covalent

Il représente la « taille » d'un atome dans une molécule et se définit à partir des distances de liaison. Pour une molécule diatomique homonucléaire, il est simplement égal à la moitié de la distance de liaison.

Ainsi, celle de la molécule de dihydrogène H_2 étant égale à 74 pm, le rayon covalent de l'atome d'hydrogène est égal à 37 pm.

Il est alors possible de prédire approximativement les distances de liaison en faisant la somme des rayons covalents des atomes mis en jeu.

Exemple

À partir des données du tableau p. 90, on trouve que le rayon covalent de l'atome de carbone simplement lié est égal à la moitié de 154 pm, soit 77 pm. On peut alors prédire que la distance CH, somme des rayons covalents des atomes de carbone et d'hydrogène, sera environ égale à 37 + 77 = 114 pm. Cette valeur est raisonnablement proche de la distance mesurée expérimentalement dans le méthane CH_4 : 109 pm.

On peut de cette façon prédire les valeurs des longueurs de liaison dans toutes les molécules ; pour les double ou triple liaisons, il sera bien sûr nécessaire d'utiliser le rayon covalent qui convient.

Exemple

Le rayon covalent d'un atome de carbone engagé dans une triple liaison est égal à la moitié de 120 pm, soit 60 pm et celui d'un atome d'azote à la moitié de 110 pm, soit 55 pm. On en déduit que la longueur de la triple liaison CN doit être proche de 60 + 55 = 115 pm, en excellent accord avec la valeur expérimentale (116 pm).

3. Le rayon métallique

Le rayon métallique se définit d'une façon analogue au rayon covalent, mais en prenant cette fois la distance entre deux atomes les plus proches voisins dans un métal ; il est donc défini dans le seul cas des solides métalliques.

4. Fréquences de vibration

Même au zéro degré absolu, les atomes ne sont pas immobiles, mais se déplacent autour de leur position d'équilibre. On observe ainsi des élongations et des contractions de la liaison autour de sa distance d'équilibre et qui sont des **vibrations** de la liaison. Une image raisonnable de ce phénomène est de représenter une liaison comme deux atomes liés par un ressort. Celui-ci possède une fréquence propre et il est alors possible de le faire entrer en résonance par l'absorption d'un photon d'énergie convenable ou par simple chauffage.

Fiche 18

Comme la fréquence de résonance est caractéristique de la nature de la liaison, on peut identifier cette dernière en mesurant la fréquence du photon qui est absorbé : c'est le principe de la spectroscopie infrarouge.



Chapitre 9

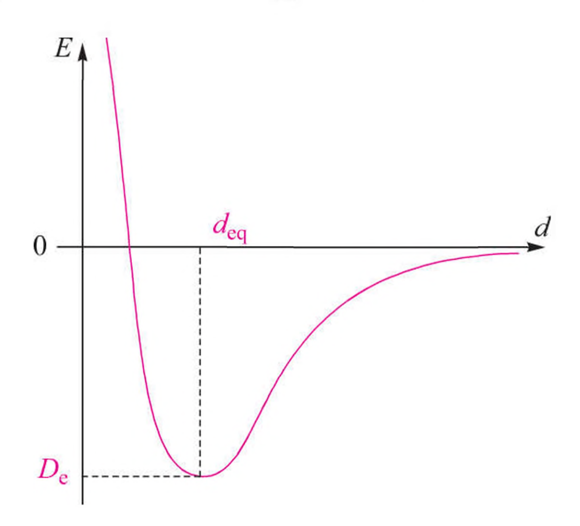


L'énergie de liaison

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons principalement aux liaisons covalentes ou polaires.

1. La courbe de Morse

Lorsqu'on approche deux atomes d'hydrogène l'un de l'autre, une stabilisation apparaît. Si l'on représente la variation de l'énergie (E) en fonction de la distance d, on obtient la courbe représentée ci-dessous appelée **courbe de Morse**.



L'énergie décroît continument lorsque d passe d'une valeur infinie à la **distance d'équilibre** (d_{eq}). Pour cette valeur, l'énergie est minimale et prend la valeur D_e. Si l'on raccourcit la distance entre les deux atomes à partir de cette valeur, l'énergie croît brutalement, ce qui indique qu'il est extrêmement difficile de compresser une liaison. L'**énergie de liaison** D_e est la profondeur du puits énergétique, l'origine des énergies étant fixée à la dissociation entre deux atomes d'hydrogène (d infinie). Cette définition est générale : l'énergie de la liaison AB est l'énergie qu'il est nécessaire de fournir en phase gazeuse pour dissocier la molécule A–B en $A^{\bullet}$ et $B^{\bullet}$. Plusieurs points méritent d'être soulignés à partir de cette simple définition de l'énergie de liaison :

- Former une liaison est toujours un processus stabilisant.
- À l'inverse, rompre une liaison nécessite de fournir de l'énergie à la molécule.
- L'énergie de liaison se réfère à la dissociation en deux radicaux A et B.





Fiche 55

Ce dernier point peut paraître surprenant car, dans beaucoup de réactions en présence de solvant, la dissociation d'une liaison s'effectue de façon hétérolytique, c'est-à-dire en formant une paire d'ions A^+ et B^-. La raison est que la plupart des solvants stabilisent considérablement les ions ; en phase gazeuse où cette stabilisation n'existe pas, les produits dissociés les plus stables sont les deux radicaux $A^{\bullet}$ et $B^{\bullet}$.

2. L'évolution des énergies de liaison

L'énergie de liaison dépend évidemment du nombre de liaisons présentes entre les deux atomes : celle associée à une liaison double est plus élevée que celle correspondant à une liaison simple. Le tableau suivant donne l'évolution de ces énergies pour les atomes de carbone d'azote et d'oxygène :


Fiche 34

Évolution des énergies de liaison X_2 (en kJ · mol^{-1}) en fonction du nombre de liaisons

X	C	N	O
Simple	346	247	207
Double	602	418	494
Triple	835	952	/

3. Les énergies de liaison moyennes

Il est souvent intéressant d'avoir une idée approximative de la valeur des énergies de liaison afin, par exemple, de prédire quelle liaison sera le plus facilement rompue dans une molécule. Cependant, tabuler des énergies de liaison n'est pas aussi facile qu'on pourrait le penser. Prenons l'exemple de la molécule d'eau H_2O : il y a deux liaisons OH qui sont évidemment équivalentes. Si l'on rompt successivement ces deux liaisons, on obtient les valeurs suivantes des énergies de liaison :

$H_2O \rightarrow OH + H$	$D_e = 494$ kJ · mol^{-1}
$OH \rightarrow O + H$	$D_e = 418$ kJ · mol^{-1}

Ces deux valeurs sont sensiblement différentes, une des raisons étant le changement d'état d'hybridation de l'atome d'oxygène au cours de ces réactions. On définit alors une énergie de liaison moyenne qui est, dans ce cas, la moitié de l'énergie nécessaire à rompre simultanément les deux liaisons OH.


Fiche 48

$H_2O \rightarrow O + 2H$	$D_e = 912$ kJ · mol^{-1}

L'énergie moyenne de la liaison OH est donc égale à 912/2 = 456 kJ · mol^{-1} dans la molécule d'eau.

On appelle **énergie d'atomisation** l'énergie qui est nécessaire pour rompre toutes les liaisons d'une molécule. Dans le cas de la molécule d'eau, elle est égale à 912 kJ · mol^{-1}.



Les orbitales moléculaires

Dans le cas d'un atome, les électrons sont décrits par des orbitales atomiques (OA) ; dans celui des molécules, ils le sont par des orbitales moléculaires (OM) que l'on note généralement φ. Dans le cas des OA, la référence aux solutions exactes obtenues avec l'atome d'hydrogène simplifie considérablement leur détermination. Cela n'est plus possible dans le cas des OM et une autre stratégie a été adoptée afin de les construire.

1. La théorie LCAO

Les OM sont exprimées comme combinaisons linéaires des OA portées par les atomes qui constituent la molécule. Le nom de cette théorie provient de l'acronyme anglais de cette expression (*Linear Combination of Atomic Orbitals*).

Si l'on appelle χ_i les OA, on a la relation suivante :

$$\varphi = \sum_i c_i \chi_i$$

Les OA sont des fonctions connues ; en conséquence, déterminer une OM revient à calculer les différents coefficients c_i pour les OM φ. Il faudra donc effectuer ce calcul pour chaque OM de la molécule. Par ailleurs, on admettra qu'il y a autant d'OM qu'il y a d'OA.

2. Le choix des OA

L'expression précédente est rigoureuse du point de vue mathématique si l'on prend l'ensemble des OA ; elle est cependant inutilisable en pratique car elle met en jeu une infinité d'OA pour chaque atome. Deux simplifications sont utilisées afin de pouvoir calculer les coefficients c_i pour chaque OM :

- on ne prend pas en compte les OA de cœur ;
- on restreint le développement aux OA occupées dans l'état fondamental de l'atome (**orbitales de valence**).



En toute rigueur, on utilisera les OA de valence du gaz rare qui suit l'atome dans la classification périodique ; par exemple les OA de valence du béryllium ($1s^2 2s^2$) sont les OA 2s et 2p et non la seule OA 2s.

Ainsi, pour l'atome de carbone dont la configuration électronique est $1s^2 2s^2 2p^2$, on utilisera l'OA 2s et les trois OA 2p ; il en sera de même pour tous les atomes de la deuxième ligne de la classification périodique. Pour un atome de la troisième ligne, par exemple le soufre de configuration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$, ce sont les OA 3s et 3p qui sont mises en jeu dans la construction des OM. Enfin, si l'on considère un métal de transition

tel que le fer, dont la configuration électronique est $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^6$, les OA de valence seront les OA 4s, 3d ainsi que les OA 4p qui sont remplies dans le krypton, gaz rare qui suit l'atome de fer dans la classification périodique.

3. La normalisation et le recouvrement

Comme toutes les fonctions d'onde qui décrivent une particule, les OM doivent être normalisées, ce qui signifie que la probabilité de trouver la particule dans tout l'espace doit être égale à l'unité. Prenons l'exemple d'une OM qui serait simplement la somme de deux OA : $\varphi = \chi_1 + \chi_2$


Fiche 16

La condition de normalisation s'écrit :

$$\int \varphi^2 dv = 1$$

Il est utile ici, afin de simplifier les notations, d'introduire la notation de Dirac : l'intégrale sur tout l'espace du produit de deux fonctions φ_1 et φ_2 s'écrit simplement à l'aide de parenthèses cassées :

$$\int \varphi_1 \varphi_2 \, dv = \langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle$$

Cette intégrale s'appelle le **recouvrement** entre les deux fonctions φ_1 et φ_2. Cette grandeur joue un rôle considérable dans le calcul des OM. Pour l'exemple que nous avons choisi, le carré de la norme de φ s'écrit, à l'aide de cette notation :


Fiche 43

$$\langle \varphi | \varphi \rangle = \langle (\chi_1 + \chi_2) | (\chi_1 + \chi_2) \rangle = \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle + \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle + 2 \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$$

Les deux premiers termes sont les carrés des normes des OA χ_1 et χ_2 et sont donc égaux à 1. Le troisième terme est deux fois le recouvrement entre les deux OA χ_1 et χ_2 qui varie entre 0 et 1et que l'on note généralement S. Le carré de la norme de l'OM φ n'est donc pas égal à 1 mais à : $\langle \varphi | \varphi \rangle = 2(1 + S)$. La normalisation de l'orbitale φ est obtenue en divisant celle-ci par la racine carrée de cette expression :

$$\varphi_{\text{norm}} = \frac{\chi_1 + \chi_2}{\sqrt{2(1+S)}}$$

Un exemple très similaire est celui de l'OM φ' obtenue par différence entre les deux OA χ_1 et χ_2 : $\varphi' = \chi_1 - \chi_2$. Un calcul analogue montre que : $\langle \varphi' | \varphi' \rangle = 2(1 - S)$.

L'orbitale normalisée est donc égale à :

$$\varphi'_{\text{norm}} = \frac{\chi_1 - \chi_2}{\sqrt{2(1-S)}}$$



Interactions de deux OA situées sur deux centres

La construction des orbitales moléculaires (OM) obéit à un petit nombre de règles qui peuvent être établies dans un cas très simple, celui où seulement deux OA (χ_1 et χ_2) portées par deux atomes distincts interagissent. Trois cas seront distingués.

1. Deux OA identiques

Lorsque deux OA de même nature portées par des atomes identiques interagissent, on obtient deux OM. Par rapport au niveau énergétique des deux OA, l'une (φ_1) est stabilisée alors que l'autre (φ_2) est déstabilisée. L'expression analytique de ces deux OM est :

$$\varphi_1 = N(\chi_1 + \chi_2) \qquad \text{et} \qquad \varphi_2 = N'(\chi_1 - \chi_2)$$

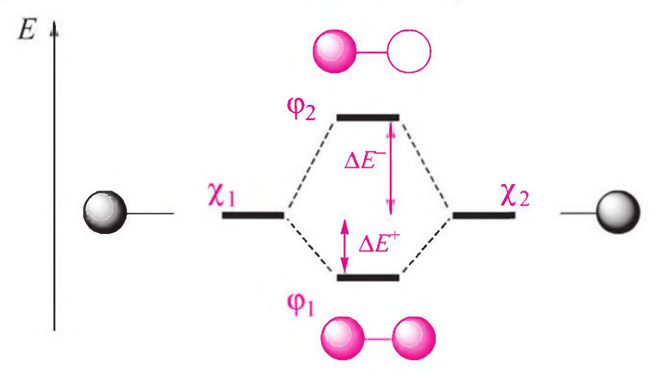

Fiche 40

Dans ces expressions, N et N' sont des coefficients de normalisation qui ont été calculés précédemment en fonction du recouvrement S entre χ_1 et χ_2 :

$$N = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} \qquad \text{et} \qquad N' = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$


Fiche 42

L'OM φ_1 qui est stabilisée est dite **liante** alors que l'orbitale déstabilisée, φ_2 est dite **antiliante**. Ces résultats sont généralement présentés sous la forme d'un diagramme d'interaction où figurent les énergies des différentes orbitales ainsi que leur représentation symbolique (ici les deux OA sont des orbitales s) :



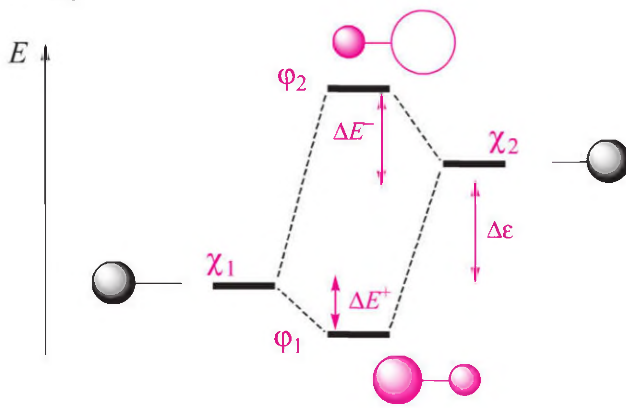
Un résultat important que nous admettrons est que la stabilisation (ΔE^+) de l'orbitale liante, φ_1, par rapport au niveau des OA χ_1 et χ_2 est toujours inférieure à la déstabilisation (ΔE^-) de l'orbitale antiliante φ_2 calculée par rapport à cette même référence. Ces deux quantités sont par ailleurs toutes deux proportionnelles au recouvrement S entre les OA de départ.

2. Deux OA d'énergies très différentes

Dans le cas où deux OA portées par des atomes différents interagissent, on obtient à nouveau la formation de deux OM, l'une liante (φ_1) et l'autre antiliante (φ_2). L'OM

liante est stabilisée d'une quantité ΔE^+ par rapport à l'énergie de l'OA la plus basse et l'OM antiliante φ_2 est déstabilisée d'une quantité ΔE^- par rapport au niveau le plus haut. Comme précédemment, ces résultats sont généralement présentés sous la forme d'un diagramme d'interaction (à nouveau avec des OA s).

Dans l'orbitale liante φ_1, les deux coefficients des OA sont de même signe. Cependant, celui attribué à l'OA la plus basse (χ_1) est plus grand que celui attribué à l'OA la plus haute (χ_2). L'orbitale φ_1 est dite **polarisée** sur χ_1. À l'inverse, dans φ_2, les deux signes des coefficients sont opposés, celui associé à χ_2 étant plus grand en valeur absolue que celui correspondant à χ_1.



À nouveau, nous admettrons que la stabilisation ΔE^+ est toujours plus faible que la déstabilisation ΔE^-. Dans le cas d'interaction de deux OA différentes, ces deux grandeurs sont proportionnelles à la quantité $S^2/\Delta\varepsilon$, S étant le recouvrement entre les deux OA qui interagissent et $\Delta\varepsilon$ leur différence d'énergie.

3. Deux OA de recouvrement nul

Lorsque deux OA ont un recouvrement nul, les deux OM formées sont identiques aux OA de départ :

$$\varphi_1 = \chi_1 \qquad \text{et} \qquad \varphi_2 = \chi_2$$

Il n'y a ni stabilisation ni déstabilisation des OM par rapport aux OA de départ : on dit qu'il n'y a pas interaction entre les deux OA. Les OM ne sont ni liantes ni antiliantes : on dit qu'elles sont **non liantes** dans ce diagramme d'interaction.

4. Conséquences énergétiques

- **Interactions à deux électrons** Lorsque deux électrons doivent être placés dans un diagramme d'interaction à deux OA, ils viennent s'apparier dans l'OM la plus basse. Il y a stabilisation du système dans tous les cas.
- **Interactions à quatre électrons** Si quatre électrons doivent être placés dans les OM φ_1 et φ_2, deux sont stabilisés dans φ_1 et deux déstabilisés dans φ_2. Cependant, comme la stabilisation ΔE^+ est toujours plus faible que la déstabilisation ΔE^-, le bilan est déstabilisant : placer quatre électrons dans deux orbitales est toujours répulsif.



OM liante, antiliante et non liante


Fiche 41

Quelle signification physique peut-on apporter à la notion d'orbitale moléculaire (OM) ? C'est l'analyse des densités électroniques créées par les OM trouvées précédemment qui permet de préciser les notions de « liante » et « antiliante ».
Les calculs seront illustrés dans le cas de l'interaction de deux OA identiques.

1. La densité électronique


Fiche 16

La densité électronique est caractérisée par la probabilité de présence de l'électron, définie par le carré de la fonction d'onde. Prenons le cas de l'OM la plus basse, φ_1 :

$$\varphi_1 = N(\chi_1 + \chi_2)$$

La densité électronique associée à cette OM est donnée par :

$$\varphi_1^2 = N^2(\chi_1 + \chi_2)^2 = N^2\chi_1^2 + N^2\chi_2^2 + 2N^2\chi_1\chi_2$$

Le premier terme, $N^2\chi_1^2$, représente la densité électronique créée par l'OA χ_1 centrée autour de l'atome 1 : il caractérise ainsi la densité autour de l'atome 1. De même, le deuxième terme, $N^2\chi_2^2$, représente la densité autour de l'atome 2. Au facteur de normalisation (N^2) près, ces deux termes représentent la densité électronique des deux atomes sans interaction. Le troisième terme, $2N^2\chi_1\chi_2$, dépend simultanément des valeurs de χ_1 et de χ_2. Il n'est donc important que lorsque chaque OA prend des valeurs notables, c'est-à-dire entre les noyaux. Ce terme, positif puisque chaque fonction l'est, s'ajoute donc aux deux premiers et renforce la densité entre les noyaux. Ainsi, lorsque deux électrons occupent cette OM, il se crée une densité de charge importante entre les deux atomes : on retrouve ici la notion due à Lewis selon laquelle la liaison entre deux atomes provient de la mise en commun d'une paire d'électrons. La double occupation de cette orbitale entraîne donc une stabilisation de la molécule et permet de créer une densité électronique entre les noyaux. Pour ces raisons, cette OM est dite **liante**.


Fiche 33

L'analyse de la seconde OM suit la même démarche. La densité créée par l'occupation de cette OM est donnée par le carré de la fonction d'onde :

$$\varphi_2 = N'(\chi_1 - \chi_2)$$
$$\varphi_2^2 = N'^2(\chi_1 - \chi_2)^2 = N'^2\chi_1^2 + N'^2\chi_2^2 - 2N'^2\chi_1\chi_2$$

Dans ce cas, le troisième terme $2N'^2\chi_1\chi_2$ se soustrait aux densités autour des atomes. Il y a donc une diminution de la densité électronique entre les noyaux par rapport aux densités des atomes séparés. Un électron décrit par une telle OM ne peut donc pas contribuer à une liaison puisque la densité est « chassée » hors du segment internucléaire. De plus, l'énergie de l'OM étant plus haute que celle des OA de départ, son occupation déstabilise la molécule et réduit fortement la stabilisation due à l'occupation de l'OM liante. Pour cette raison, cette OM est dite **antiliante**.

Toutes les analyses précédentes ont été conduites dans le cas de l'interaction de deux OA identiques ; ces descriptions se généralisent à celui de l'interaction entre deux OA différentes.

Le dernier cas est celui d'une OA χ_1 qui n'interagit avec aucune autre OA de la molécule. Il se forme alors une OM identique en forme et énergie à l'OA de départ. La densité électronique créée par cette OM est ainsi strictement la même que celle de l'OA isolée : elle ne modifie en rien la répartition des électrons au sein de la molécule. De plus, son occupation ne stabilise ni ne déstabilise la molécule : elle ne participe donc pas à la liaison et, pour cette raison sera qualifiée de **non liante**.

2. La liaison chimique et l'indice de liaison

Lorsque deux électrons occupent une OM liante (comme dans H_2), il y a une stabilisation de la molécule, ce qui correspond à la formation de la liaison H–H.


Fiche 41

Toutefois, si deux électrons supplémentaires viennent occuper l'OM antiliante (comme dans He_2), l'interaction devient répulsive, ce qui signifie que la liaison qui a été établie par l'occupation de l'OM liante est rompue.

On peut définir la liaison chimique à l'aide de cette description quantique : une liaison chimique résulte de la double occupation d'une OM liante à condition que l'OM antiliante reste vacante.

Dans des systèmes plus complexes, il est souvent pratique de définir l'indice de liaison *i* entre deux atomes : il est égal à la moitié du nombre d'électrons occupant les OM liantes (n_l) diminué du nombre d'électrons occupant les OM antiliantes (n_a).

$$i = 1/2\,(n_l - n_a)$$

Cet indice de liaison est égal à 1 dans H_2 et à 0 dans He_2.

3. Les systèmes à un ou trois électrons

La définition précédente de la liaison permet d'étendre cette notion à des systèmes présentant un nombre impair d'électrons. Considérons tout d'abord le cas de H_2^+ : le seul électron de cette espèce est stabilisé (par rapport à l'atome d'hydrogène isolé) dans l'OM liante. Le calcul de l'indice de liaison indique qu'il existe une « demi-liaison » entre les deux atomes. Cette description correspond à la réalité physique puisque cet ion est stable (D_e = 263 kJ · mol^{-1}), la distance de liaison (R_e = 106 pm) étant plus grande que dans H_2 (R_e = 74 pm). On parlera alors de **liaison à un électron**.

La situation est plus compliquée dans le cas où trois électrons doivent se placer dans le couple d'OM liante et antiliante : deux viennent occuper l'OM liante et un seul se place dans l'OM antiliante. On ne peut alors pas conclure de façon générale sur le bilan énergétique : la double stabilisation ($2\Delta E^+$) peut être plus grande ou plus petite que la déstabilisation (ΔE^-) due à la simple occupation de l'OM antiliante. Par exemple, l'ion H_2^- est instable et se dissocie spontanément en H et H^-. D'autres systèmes (comme les anions des dimères d'halogène, F_2^-, Cl_2^-, etc.) sont stables et présentent une **liaison à trois électrons**.



Le recouvrement de deux OA

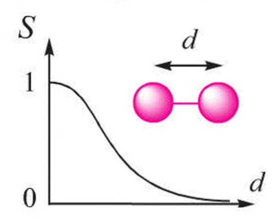
La notion de recouvrement entre deux OA χ_1 et χ_2 est capitale dans l'établissement des OM. La définition mathématique du recouvrement S est :

$$S = \int \chi_1 \times \chi_2 \, d\tau = <\chi_1|\chi_2>$$

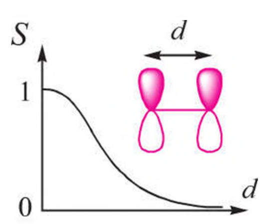
On doit ainsi intégrer sur tout l'espace le produit des deux fonctions χ_1 et χ_2. Cette définition est trop compliquée pour être analysée simplement et nous nous limiterons à décrire qualitativement comment varie le recouvrement dans certaines situations.

1. Variation en fonction de la distance

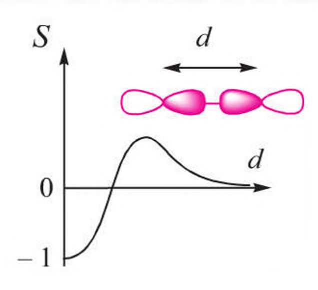
Si l'on considère une OA s, celle-ci varie en $e^{-\lambda r}$ et décroît donc rapidement lorsqu'on s'éloigne du noyau. En conséquence, le recouvrement avec une orbitale s portée par un autre atome diminue fortement lorsque la distance interatomique augmente. Qualitativement, il varie comme indiqué dans la figure ci-dessous. On remarquera que, pour deux fonctions s identiques, il tend vers 1 lorsque la distance tend vers 0.



Le recouvrement entre deux orbitales p d'axes perpendiculaires au segment interatomique présente le même comportement : pour deux OA identiques, il décroît de 1 à 0 lorsque R passe de 0 à l'infini.



Le recouvrement entre deux OA p identiques possédant le même axe de révolution est un peu plus compliqué : il tend vers 0 lorsque la distance devient infinie mais tend vers – 1 lorsque R tend vers 0, puisque ces deux fonctions ont des signes opposés. Cependant, pour des distances « raisonnables » (proches des distances interatomiques d'équilibre), ce recouvrement décroît lui aussi avec la distance.



2. Le recouvrement nul

Un exemple de recouvrement nul est celui d'une orbitale s avec une orbitale p dont l'axe est perpendiculaire au segment internucléaire.

En effet, si l'on considère deux points M et M' symétriques par rapport au plan σ horizontal et perpendiculaire au plan de la feuille, le produit $\chi_1 \times \chi_2$ possède des valeurs opposées en ces deux points puisque l'orbitale s a la même valeur et que l'orbitale p change de signe. La somme du produit $\chi_1 \times \chi_2$ pour ces deux points est donc nulle. On peut ainsi sommer ce produit sur tout l'espace en associant les points symétriques deux par deux et le résultat sera donc nul.

$$S = <\chi_1|\chi_2> = 0$$

• M
σ
• M'

3. Le recouvrement nul par symétrie

Le résultat précédent peut être généralisé en considérant les opérations de symétrie moléculaires ; une OA sera dite **symétrique** par rapport à une opération de symétrie si son image par cette opération est identique à l'OA de départ. À l'inverse, si elle change de signe à l'issue de cette opération, elle sera dite **antisymétrique**.



Si, par rapport à un élément de symétrie moléculaire, deux OA sont l'une symétrique et l'autre antisymétrique, alors leur recouvrement est nul.



Fiche 5

Reprenons l'exemple précédent : le plan σ est un élément de symétrie moléculaire ; l'orbitale s est symétrique par rapport à cet élément alors que l'orbitale p est antisymétrique. Leur recouvrement est donc nul, résultat qui provient de leurs propriétés de symétrie différentes par rapport à ce plan. On dira que le recouvrement est **nul par symétrie**.

4. La séparation σ–π

Si l'on s'intéresse à une molécule plane, la symétrie par rapport au plan moléculaire laisse tous les atomes invariants : il s'agit donc d'un élément de symétrie moléculaire. Les OA des différents atomes qui constituent la molécule sont soit symétriques, soit antisymétriques par rapport à ce plan. D'après ce qui vient d'être vu, une OA symétrique aura un recouvrement nul avec une orbitale antisymétrique et ne pourra donc pas interagir avec elle : les OA symétriques interagiront donc entre elles et, de même, les OA antisymétriques entre elles. L'interaction des OA symétriques conduira à la formation d'orbitales moléculaires qui constituent ce qu'on appelle le **système** σ de la molécule ; celle des OA antisymétriques le **système** π de la molécule.



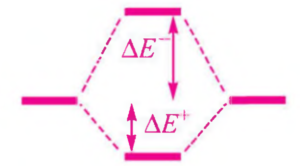
Les systèmes simples



Fiche 43

Le principe de construction des orbitales moléculaires (OM) trouve des applications dans les systèmes diatomiques et aussi dans des systèmes plus complexes à l'aide de la séparation σ–π.

1. Les molécules H_2 et He_2



On est ici dans le cas où les deux orbitales qui interagissent sont identiques. Le diagramme utilisé est présenté dans la figure.

Fiche 41

Pour la molécule de dihydrogène H_2, chaque atome d'hydrogène apporte un électron et il y a au total deux électrons à placer dans ce diagramme ; ceux-ci viennent s'apparier dans l'orbitale moléculaire liante. Il y a donc une stabilisation du système puisque cette OM est plus basse en énergie que les OA de départ. Cette stabilisation traduit l'existence de la liaison entre les deux atomes d'hydrogène.

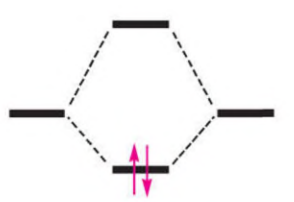


Diagramme d'interaction pour H_2

Dans le cas de He_2, le diagramme d'interaction est le même que dans le cas précédent, mais il y a à présent quatre électrons à placer dans ce diagramme. Deux d'entre eux viennent s'apparier dans l'OM liante et sont stabilisés comme dans le cas précédent. Les deux autres viennent occuper l'OM antiliante et sont déstabilisés par rapport au niveau atomique. Cependant, comme la déstabilisation de l'OM antiliante est plus importante que la stabilisation de l'OM liante, le bilan est globalement déstabilisant et l'interaction est répulsive. En conséquence, He_2 se dissocie spontanément en deux atomes d'hélium : il ne se forme donc pas de liaison.

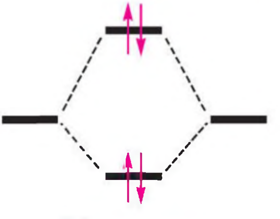


Diagramme d'interaction pour He_2

2. Les molécules HeH

Ici, les deux OA qui interagissent sont d'énergies différentes et le diagramme d'interaction est celui donné dans la figure ci-dessous.

Dans le cas du cation HeH^+, il y a deux électrons à placer qui viennent s'apparier dans l'OM liante. Il y a donc stabilisation du système et il se forme une liaison entre les deux atomes comme dans le cas de H_2. Si l'on considère l'anion HeH^-, ce sont à présent quatre électrons qui viennent peupler ce diagramme : deux électrons sont stabilisés dans l'OM liante et deux autres sont déstabilisés dans l'OM antiliante. À nouveau, la stabilisation de l'OM liante étant plus faible que la déstabilisation de l'OM antiliante, le système est globalement déstabilisé par l'interaction des deux atomes. Il ne se forme donc pas de liaison et le système se dissocie spontanément en He + H^-.

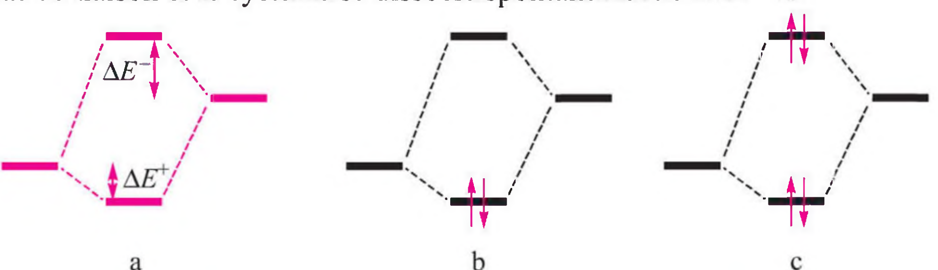


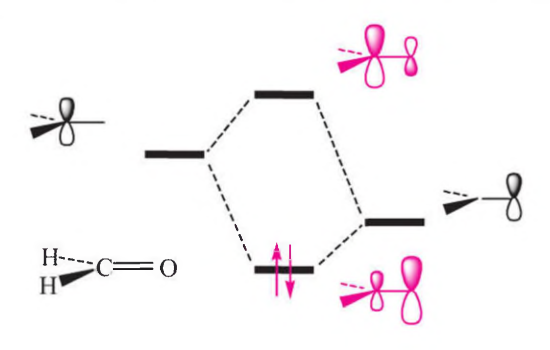
Diagramme d'interaction pour HeH appliqué à HeH^+ (b) et HeH^- (c)

3. Systèmes π

L'étude de la structure électronique de l'éthylène C_2H_4 est assez compliquée car il y a en tout douze OA de valence à prendre en compte : quatre par atome de carbone et quatre pour l'ensemble des quatre atomes d'hydrogène. Cependant, l'étude du seul système π est nettement plus facile : si l'on analyse la symétrie des OA par rapport au plan moléculaire, toutes sont symétriques à l'exception des deux OA $2p_z$ portées chacune par un atome de carbone. Ces deux OA ont un recouvrement nul par symétrie avec les dix autres OA symétriques et ne peuvent donc interagir que l'une avec l'autre. L'interaction de ces deux OA identiques est représentée ci-dessous et conduit à la formation d'une OM liante, généralement notée π et d'une OM antiliante notée π*. Deux électrons venant peupler l'OM liante, il se forme une liaison π entre les deux atomes de carbone : c'est l'une des deux liaisons de la structure de Lewis de cette molécule.

Système π de C_2H_4

Un raisonnement parfaitement analogue peut être appliqué dans le cas du formaldéhyde H_2CO qui est également une molécule plane. Dans le système π de cette molécule, il y a interaction entre l'OA $2p_z$ du carbone avec l'OA $2p_z$ de l'oxygène qui est plus basse en énergie. On utilise alors le diagramme d'interaction entre deux OA d'énergies différentes représenté ci-dessous. Deux électrons viennent occuper l'OM liante et l'OM antiliante est vacante. Il se forme ainsi une liaison π entre les deux atomes qui, à nouveau, est l'une des deux liaisons données par la structure de Lewis de cette molécule. On remarquera que, l'OM liante se développant majoritairement sur l'atome d'oxygène, les deux électrons sont plus proches de l'oxygène que du carbone : la liaison est polarisée.



Système π de H_2CO



Les molécules A–H


Fiche 61

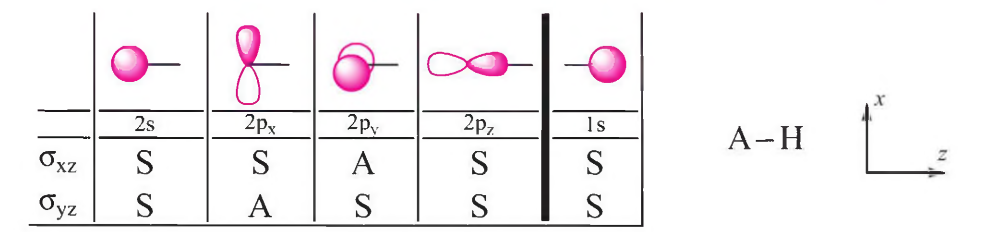
À l'aide des principes d'interaction, il est possible d'établir – sous certaines conditions – la structure électronique de molécules plus complexes que celles qui mettent en jeu une seule OA par atome.

Prenons le cas des molécules A–H où A est un atome de la deuxième ligne de la classification périodique (des raisonnements parfaitement analogues pourront être appliqués dans le cas des atomes des autres lignes de la classification périodique). Les orbitales de valence de A sont l'OA 2s et les trois OA 2p ($2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$). L'atome d'hydrogène n'interagit que par l'intermédiaire de son orbitale 1s. Il s'agit donc ici d'établir la forme de cinq OM résultant de l'interaction de ces cinq OA. La première étape consiste à analyser les propriétés de symétrie de ces OA afin de déterminer quelles sont les interactions possibles par symétrie.

1. L'analyse de la symétrie

Si on appelle z l'axe internucléaire, la symétrie des OA sera analysée par rapport aux plans xz et yz. Les résultats sont donnés dans le tableau.

Étude de la symétrie des OA (A : antisymétrique ; S : symétrique)



	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$	1s
σ_{xz}	S	S	A	S	S
σ_{yz}	S	A	S	S	S

L'OA $2p_x$ de l'atome A est la seule à être antisymétrique par rapport au plan yz ; son recouvrement avec toutes les autres OA est donc nul par symétrie et elle ne peut interagir avec aucune autre. Cette OA est donc non liante dans le diagramme d'interaction. De la même façon, l'OA $2p_y$ étant la seule à être antisymétrique par rapport au plan xz, elle se retrouve non liante dans le diagramme d'interaction.

Les trois OA (2s, $2p_z$ portées par l'atome A et l'OA 1s de l'atome d'hydrogène) peuvent interagir. Cette interaction qui met en jeu trois OA est trop complexe pour être abordée ici dans le cas général. Deux cas particuliers où des simplifications supplémentaires peuvent être apportées seront abordés.

2. L'exemple de F–H

Dans le cas de la molécule FH, les OA de valence de l'atome de fluor ont pour énergie –40,1 eV (OA 2s) et –18,6 eV (OA 2p), l'énergie de l'OA 1s de l'atome d'hydrogène étant égale à –13,6 eV. Rappelons que l'interaction entre deux OA d'énergies très différentes est proportionnelle à $S^2/\Delta\varepsilon$ ou $\Delta\varepsilon$ est l'écart énergétique entre les OA. Celui entre les OA 2s(F) et 1s(H) étant très important, leur interaction est faible et peut être négligée. L'OA 2s (F) est donc pratiquement non liante dans ce diagramme et seules les OA $2p_z$(F) et 1s(H) interagissent (voir figure page suivante).

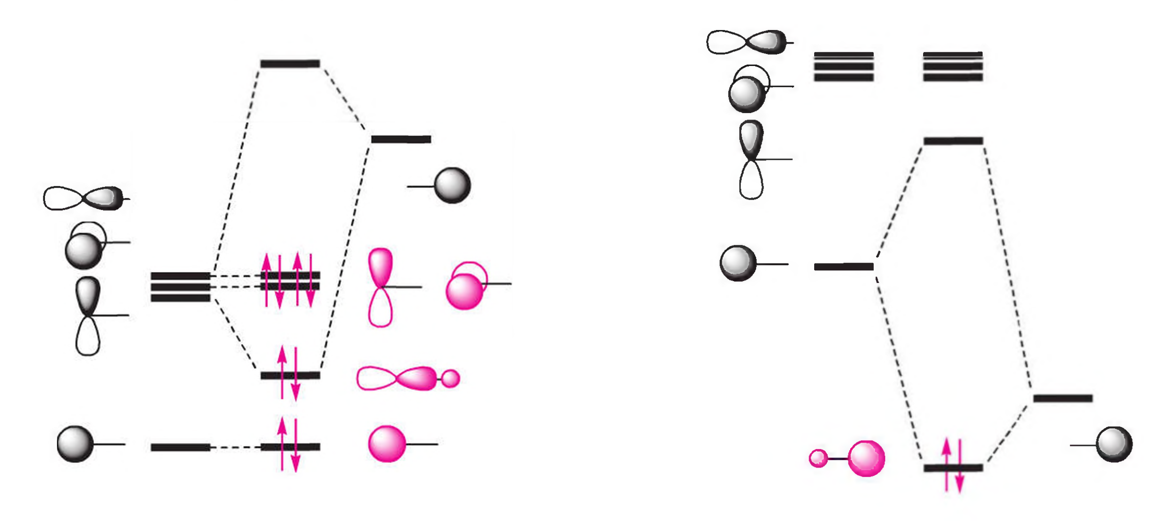
L'atome de fluor possédant sept électrons de valence, il faut placer au total huit électrons dans ce diagramme. Six électrons se placent dans des OM non liantes (qui sont des OA de l'atome de fluor) et ne participent donc pas à la liaison : ils représentent les trois paires libres portées par l'atome de fluor. Les deux derniers électrons occupent l'OM liante entre les atomes de fluor et d'hydrogène et décrivent la liaison F–H. On remarquera que cette OM est polarisée sur l'atome de fluor, ce qui justifie que cette molécule possède un fort moment dipolaire correspondant à la polarité $F^{-\delta}H^{+\delta}$. Globalement, la structure électronique fournie par ce diagramme est en parfait accord avec la structure de Lewis :

|F̲̅—H

3. L'exemple de Li-H

Cette fois-ci, c'est l'interaction entre l'OA $2p_z$ de l'atome de lithium et l'OA 1s de l'atome d'hydrogène qui peut être négligée ; la seule interaction notable ici met donc en jeu l'OA 1s(H) et l'OA 2s(Li), les trois OA 2p(Li) restant pratiquement non liantes. Le diagramme résultant est présenté dans la partie droite de la figure.

L'atome de lithium ne possédant qu'un seul électron de valence, deux électrons doivent être placés dans ce diagramme. Ils viennent occuper l'OM liante et toutes les autres OM sont vacantes. Il s'établit ainsi une liaison entre Li et H, en accord avec la structure de Lewis, Li–H. On remarquera que la liaison est à nouveau fortement polaire, du fait de la polarisation de l'OM liante : les deux électrons sont plus fortement localisés autour de l'atome d'hydrogène que de celui de lithium, ce qui conduit à une polarisation de la molécule en $Li^{+\delta}H^{-\delta}$.



Structure électronique de FH (partie gauche) et de LiH (partie droite)



Les molécules diatomiques homonucléaires

Établir la structure électronique des molécules diatomiques A_2 où A est un atome de la deuxième (ou troisième) ligne de la classification périodique est relativement compliqué : chaque atome possédant quatre OA de valence (2s, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$), l'interaction entre ces huit OA conduit à huit OM. À nouveau, l'utilisation des propriétés de symétrie permet de grandement simplifier la construction des OM.

1. L'analyse de la symétrie

Parmi tous les éléments de symétrie des molécules A_2, nous retiendrons les seuls plans xz et yz, z étant l'axe internucléaire et xz le plan de la feuille. Les propriétés de symétries des différentes OA sont données dans le tableau suivant.

Étude de la symétrie des OA (A : antisymétrique ; S : symétrique)

σ_{xz}	S	S	A	S	S	S	A	S
σ_{yz}	S	A	S	S	S	A	S	S

Les conséquences de cette analyse sont les suivantes :

- les OA $2p_x$ sont les seules à être antisymétriques par rapport à yz ; elles ne peuvent donc interagir qu'ensemble ;
- de même, les OA $2p_y$ sont les seules à être antisymétriques par rapport à xz ; elles ne peuvent donc interagir qu'ensemble ;
- les OA 2s et $2p_z$ peuvent interagir ensemble.

Cette dernière interaction met en jeu quatre OA, ce qui ne peut pas se traiter avec les notions simples qui ont été établies précédemment. Pour aller plus loin, une simplification est introduite dans un premier temps.

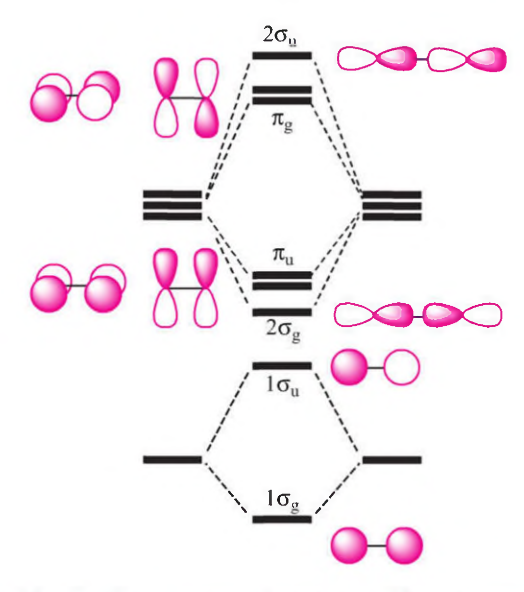
2. Le diagramme simplifié

Supposons que l'écart énergétique entre les OA 2s et 2p soit suffisamment important pour que leur interaction puisse être négligée. L'orbitale 2s n'interagit alors plus qu'avec son homologue sur l'autre atome ; il en est de même pour l'orbitale $2p_z$. En conséquence, le diagramme complet est obtenu en faisant interagir deux à deux les OA de même nature sur chaque atome. Le résultat est présenté dans la figure de la p. 107.

L'ordre énergétique des différentes OM a été établi de la façon suivante :

- Les OA 2s étant par hypothèse nettement plus stables que les OA 2p, leurs combinaisons liante et antiliante sont d'énergies inférieures aux OM issues de l'interaction des OA 2p.
- Les combinaisons liantes (ou antiliantes) issues de la combinaison des OA $2p_x$ et $2p_y$ ont la même énergie : elles sont dites **dégénérées**. En effet, les OA de départ ont la même énergie et les recouvrements sont identiques.

- La combinaison liante des OA $2p_z$ est plus stable que celle des OA $2p_x$ (ou $2p_y$). En effet, le recouvrement des deux OA $2p_z$ est plus grand que celui entre les deux OA $2p_x$ (ou $2p_y$). Pour la même raison, l'énergie de l'OM antiliante issue des deux OA $2p_z$ est plus élevée que celle provenant des OA $2p_x$ ou $2p_y$.



OM d'une molécule diatomique homonucléaire (grand écart s/p)

Ce diagramme sera utilisé pour les atomes présentant un grand écart entre les OA 2s et 2p, c'est-à-dire pour ceux qui sont situés à la droite de la classification périodique (O, F et Ne).

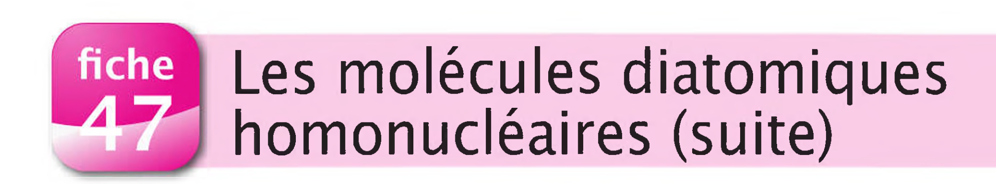
3. La nomenclature des OM

On attribue un nom aux différentes OM selon leurs propriétés de symétrie. Les conventions utilisées sont les suivantes :

- lorsqu'une OM est invariante par rapport à une rotation autour de l'axe internucléaire, elle est dite σ ;
- si une OM est antisymétrique par rapport à une rotation d'un demi tour autour de l'axe internucléaire, elle est dite π (cette nomenclature généralise celle qui a été rencontrée dans le cas des molécules planes) ;
- si une OM est symétrique par rapport au centre d'inversion qui est le milieu du segment A-A, elle est dite g. Si elle est antisymétrique, elle est dite u (ces notations proviennent de l'allemand : « g » et « u » sont les initiales des mots *gerade* et *ungerade* qui signifient symétrique et antisymétrique) ;
- dans le cas où plusieurs OM ont le même nom, on les numérote (1,2...) à partir de la plus basse.


Fiche 43

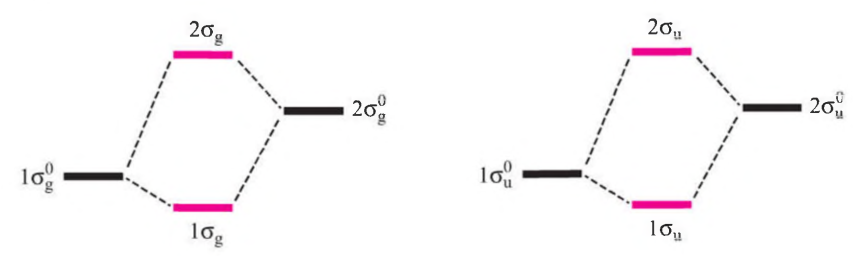
C'est à l'aide de ces conventions qu'ont été attribués les noms aux différentes OM représentées dans la figure ci-dessus.



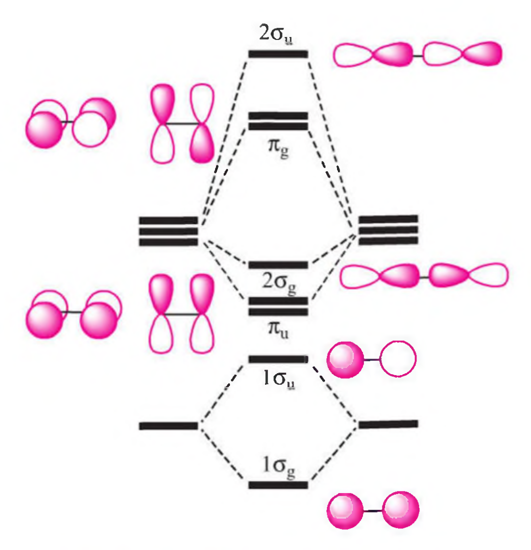
Les molécules diatomiques homonucléaires (suite)

1. La prise en compte de l'interaction s/p

La façon la plus simple de tenir compte de l'interaction entre les OM 2s et $2p_z$ est de partir des résultats précédents. Plutôt que de faire interagir les quatre OA entre elles, on fait interagir les quatre OM qui viennent d'être obtenues et qui sont notées avec un exposant ^{0} ; du point de vue mathématique, cela est parfaitement équivalent au traitement direct et l'avantage primordial est que l'on peut alors utiliser les propriétés de symétrie de ces OM par rapport au centre de symétrie. Dans le jeu des quatre orbitales $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$, $2\sigma_u$, les orbitales qui sont symétriques (g) ne peuvent pas interagir avec des orbitales antisymétriques (u). En conséquence, les deux orbitales σ_g^0 interagissent ensemble et il en est de même pour les deux orbitales σ_u^0. Il s'agit dans chaque cas d'un diagramme d'interaction à deux orbitales :



La prise en compte de l'interaction 2s/2p a pour effet essentiel de stabiliser les niveaux $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ et de déstabiliser les niveaux $2\sigma_g$ et $2\sigma_u$. La conséquence pour ce diagramme est que l'OM $2\sigma_g$, qui se situait au-dessous des OM π_u dans le diagramme simplifié, est déstabilisée et se trouve plus haute en énergie que les OM π_u. On obtient ainsi le diagramme présenté ci-dessous. Celui-ci s'applique pour toutes les molécules où A possède un faible écart s/p, c'est-à-dire pour les éléments allant de l'atome de lithium à celui d'azote.



OM d'une molécule diatomique homonucléaire (faible écart s/p)

2. La structure électronique des molécules diatomiques homonucléaires

Obtenir la structure électronique des molécules diatomiques homonucléaires revient à remplir l'un ou l'autre diagramme avec les électrons de valence des deux atomes A. Différentes molécules sont passées en revue :

- Li_2 : deux électrons viennent occuper l'OM $1\sigma_g$. Il se forme ainsi une liaison en accord avec la structure de Lewis.
- Be_2 : sa configuration électronique est $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2$. Il y a autant d'électrons dans l'OM liante que dans l'antiliante et donc il n'apparaît pas de liaison entre ces deux atomes. Cette molécule se dissocie facilement en deux atomes de bérylium. Les quatre électrons se trouvent ainsi sous la forme d'une paire libre sur chaque atome de bérylium.
- B_2 : la configuration est $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 \pi_u^2$. Comme dans le cas précédent, les quatre électrons occupant les OM $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ ne participent pas à la liaison entre les atomes et forment deux paires libres, une sur chaque atome de bore. Les deux derniers électrons viennent se placer dans les OM π_u. La règle de Hund s'applique et ils se placent chacun dans une OM avec des spins parallèles. La molécule est donc paramagnétique ce qui signifie que son spin total est différent de 0. Il y a deux électrons occupant des OM liantes, ce qui correspond globalement à la formation d'une liaison B–B.


Fiche 23

- C_2 : par rapport au cas précédent, il y a deux électrons de plus à placer dans les OM. Ceux-ci viennent compléter les OM π_u qui sont doublement occupées ; la configuration électronique moléculaire est donc $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 \pi_u^4$. Il se forme ainsi deux liaisons C–C et, comme il n'y a pas d'électrons célibataires, la molécule est diamagnétique (son spin total est nul).
- N_2 : la configuration est $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 \pi_u^4 2\sigma_g^2$. Comme dans les exemples précédents, les quatre électrons des OM $1\sigma_g$ et $1\sigma_u$ décrivent une paire libre sur chaque atome d'azote. Les six autres électrons occupent des OM liantes et décrivent donc une triple liaison entre les atomes d'azote.
- O_2 : l'écart s/p devenant suffisamment grand à partir de l'oxygène, il convient d'utiliser le diagramme simplifié de la p. 107. En plus des quatre électrons non liants et des six électrons liants rencontrés dans le cas de N_2, deux électrons supplémentaires doivent être placés dans les OM antiliantes π_g et la configuration est $1\sigma_g^2 1\sigma_u^2 2\sigma_g^2 \pi_u^4 \pi_g^2$. A nouveau la règle de Hund s'applique et les deux électrons supplémentaires viennent occuper chacun une OM π_g avec des spins parallèles. O_2 est donc une molécule paramagnétique. Au total, il y a six électrons liants et deux antiliants et, au final, la molécule est doublement liée.
- F_2 : tous les niveaux sont doublement occupés à l'exception de $2\sigma_u$. Il y a donc huit électrons liants et six antiliants. F_2 est donc une molécule diamagnétique simplement liée.
- Ne_2 : tous les niveaux sont doublement occupés. Il y a autant d'électrons liants que d'antiliants ; les atomes ne sont donc pas liés et Ne_2 se dissocie spontanément en deux atomes de néon.



La notion d'hybridation

Établir la structure électronique des molécules à l'aide de la théorie des OM devient un exercice rapidement ardu lorsque leur taille croît. Afin de simplifier cette description, on fait souvent appel à la théorie de l'hybridation, théorie empruntée à une autre description de la liaison chimique qui est la **liaison de valence**, ou **méthode Valence-Bond** en anglais. Dans sa version la plus simple, le principe de la théorie de l'hybridation est le suivant : connaissant la géométrie de la molécule, chaque atome est « préparé » de façon à ce que des combinaisons linéaires de ses OA pointent le long des liaisons avec les autres atomes. Essentiellement trois types d'hybridation sont utiles dans cet ouvrage et seront présentés successivement dans des cas simples.

1. L'hybridation sp

Elle se rencontre lorsqu'un atome est dicoordonné et ne possède pas de paire libre. Un exemple simple est celui de la molécule linéaire BeH_2 où l'atome de béryllium est lié à deux atomes d'hydrogène. Pour préparer le béryllium à former deux liaisons, on procède de la façon suivante : à partir des quatre OA du béryllium, on combine les deux OA 2s et $2p_z$ en les ajoutant et les soustrayant. On obtient ainsi deux orbitales hybrides (dites sp) qui pointent le long de l'axe internucléaire dans les deux directions où se trouvent les atomes d'hydrogène. Ces hybrides de type sp sont représentés comme des orbitales 2p dissymétriques où le gros lobe résulte de l'addition du lobe positif de l'orbitale 2p et de l'OA 2s.

H — Be — H + = − =

La liaison dans BeH_2 est décrite comme l'interaction d'un électron dans une hybride sp avec un électron dans l'orbitale 1s. On dit alors qu'il y a **couplage** entre ces deux électrons pour représenter la liaison Be–H.



Dans la théorie de la liaison de valence, on ne forme pas d'OM comme ce qui a été vu précédemment. Un développement mathématique sophistiqué sous-tend cette notion de couplage des deux électrons.

2. L'hybridation sp²

On trouve ce type d'hybridation pour les atomes trivalents qui ne possèdent pas de paire libre, comme l'atome de bore dans BH_3. Trois OA du bore (2s, $2p_x$ et $2p_y$) sont cette fois-ci utilisées pour former trois hybrides (appelés sp^2) qui pointent à 120° l'une de l'autre.

H, B — H, H →

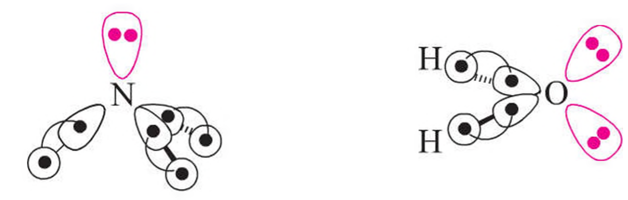
Dans BH_3, chaque liaison B–H est alors représentée par le couplage entre un électron placé dans une orbitale hybride et un électron placé dans une orbitale 1s.

3. L'hybridation sp^3

Le dernier type d'hybridation qui sera utilisé par la suite est l'hybridation sp^3. Dans ce cas, les quatre OA de l'atome sont utilisées pour former quatre hybrides (dits sp^3) qui pointent vers les sommets d'un tétraèdre, l'atome hybridé étant placé en son centre. Ce type d'hybridation est utilisé dans le cas d'atomes tétravalents comme le carbone dans la molécule de méthane CH_4. Dans ce cas, les quatre électrons du carbone viennent chacun occuper une orbitale hybride sp^3 ; quatre couplages avec les électrons placés dans les orbitales 1s décrivent ainsi les quatre liaisons C–H de cette molécule.

4. Que faire des paires libres ?

Jusqu'à présent, seules les molécules ne possédant pas de paire libre ont été analysées. Lorsqu'un atome possède une ou plusieurs paires libres, le plus simple est de considérer que chacune joue le même rôle qu'une liaison. L'état d'hybridation découle alors simplement de ce qui a été vu précédemment. Par exemple, dans la molécule d'ammoniac NH_3, la structure de Lewis indique la présence d'une paire libre sur l'atome d'azote. Formellement, on doit donc considérer cet atome comme tétravalent et donc dans un état d'hybridation sp^3. Dans cette molécule, trois couplages mettant en jeu les électrons des atomes d'hydrogène décrivent les trois liaisons N–H comme cela a été vu dans les cas précédents. Les deux électrons restant sur l'atome d'azote se placent dans la dernière hybride et décrivent ainsi la paire libre de cet atome. Un schéma parfaitement analogue est utilisé pour décrire la molécule d'eau H_2O : l'atome d'oxygène est dans l'état d'hybridation sp^3. Deux couplages décrivent les liaisons O–H et les quatre électrons restants se placent dans les deux hybrides non utilisées, décrivant ainsi les deux paires libres de l'oxygène.





Les alcanes, les alcènes, les alcynes

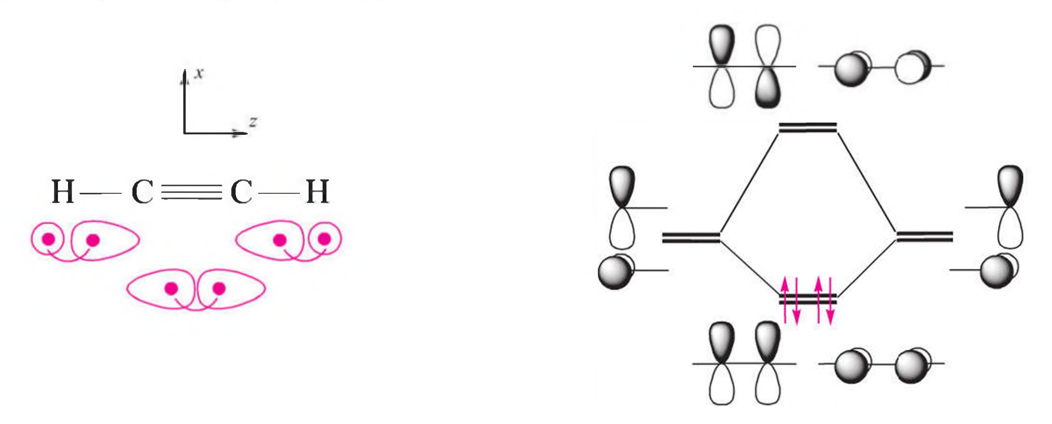


Fiche 48

La notion d'hybridation permet de décrire simplement la quasi-totalité des liaisons carbone-carbone que l'on trouve dans les hydrocarbures. Pour cela, on utilise à la fois la théorie de l'hybridation et la théorie des orbitales moléculaires décrite auparavant.

1. Les alcynes

La molécule la plus simple représentative de la famille des alcynes est l'éthyne (ou acétylène) C_2H_2. La structure de Lewis de cette molécule indique la présence de deux liaisons C–H et d'une triple liaison C–C. Chaque atome de carbone est dicoordonné et ne possède pas de paire libre : son état d'hybridation est donc sp. Les deux liaisons C–H sont décrites par le couplage des électrons placés dans une orbitale 1s et une orbitale hybride sp. Un couplage analogue décrit une liaison C–C.



Structure électronique de l'éthyne

Sur chaque atome de carbone, deux OA ($2p_x$ et $2p_y$) ne participent pas au schéma de couplage : elles interagissent ensemble selon les règles qui ont été abordées dans le cas de la construction des OM. L'analyse en symétrie par rapport aux plans xz et yz indique que les seules les OA de même nature sur chaque atome peuvent interagir. Il se forme ainsi deux OM liantes et deux OM antiliantes de type π dégénérées deux à deux. Les deux OM liantes sont doublement occupées puisque, sur les dix électrons de valence de cette molécule, six ont été utilisés dans les couplages précédents et donc quatre viennent occuper les deux OM liantes. En accord avec la structure de Lewis, il apparaît ainsi trois liaisons entre les deux atomes de carbone, une décrite par le couplage des électrons dans les hybrides sp (liaison σ) et deux par la double occupation des deux OM liantes (liaisons π).

2. Les alcènes

Dans l'éthène (ou éthylène) C_2H_4, qui est le représentant le plus simple de cette famille d'hydrocarbures, la structure de Lewis indique que chaque atome de carbone est dans un environnement trigonal plan ; son état d'hybridation est donc sp^2. À nouveau, les liaisons CH sont décrites par les couplages appropriés entre les orbitales sp^2 des atomes de carbone et les orbitales 1s des atomes d'hydrogène. Une liaison C–C (liaison σ) est

également décrite par le couplage sp^2-sp^2 entre les deux atomes de carbone. Par atome de carbone, il reste à présent une seule OA inutilisée dans ce schéma d'hybridation ; ces deux OA interagissent pour former une OM liante et une OM antiliante de type π. Dix électrons étant utilisés dans les couplages décrivant les quatre liaisons C–H et la liaison C–C, deux électrons viennent peupler l'orbitale liante et décrivent la seconde liaison entre les deux atomes de carbone, en accord avec la structure de Lewis :

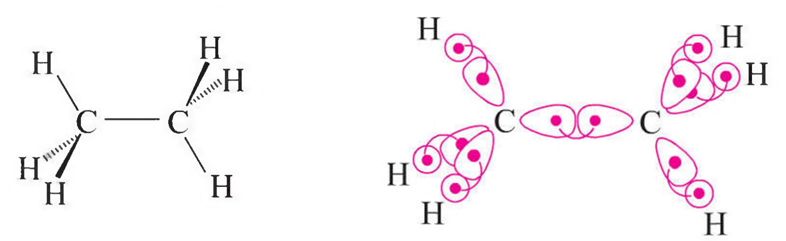
Structure électronique de l'éthène

Il est important de remarquer ici que le recouvrement entre ces deux OA (qui sont de symétrie π) est maximal lorsque les axes des OA sont parallèles, c'est-à-dire quand la molécule est plane. La planéité des alcènes a une conséquence très importante : dans le cas d'alcènes (1,2) di-substitués, il existe une diastéréoisomérie de position (isomérie Z-E) selon la position relative des substituants.


Fiche 61

3. Les alcanes

Un représentant très simple de cette famille est l'éthane C_2H_6 où chaque atome de carbone est tétravalent et donc dans un état d'hybridation sp^3. Les couplages entre ces hybrides et les OA 1s des atomes d'hydrogène décrivent six liaisons C–H et un dernier couplage entre les deux hybrides des atomes de carbone pointant l'un vers l'autre décrit la liaison C–C. Toutes les OA disponibles pour les atomes sont utilisées dans ce schéma d'hybridation ; de même, les quatorze électrons de valence sont tous utilisés dans le schéma précédent. Il n'y a donc pas de liaison supplémentaire en dehors de celles décrites par les couplages précédents. La liaison C–C est donc une liaison simple dans cette molécule, en accord avec la structure de Lewis. La conséquence directe est que, du point de vue de la liaison, aucune contrainte géométrique n'est imposée, contrairement au cas des alcènes : il y donc libre rotation autour de la liaison C–C dans les alcanes.



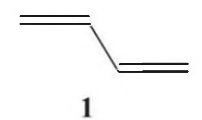
Structure électronique de l'éthane



La conjugaison, l'aromaticité

1. La conjugaison

Dans de nombreux hydrocarbures insaturés, on trouve un arrangement particulier où les liaisons doubles sont séparées par une et une seule liaison simple. L'exemple le plus simple est celui du butadiène C_4H_6 principalement décrit par la structure de Lewis suivante :



1

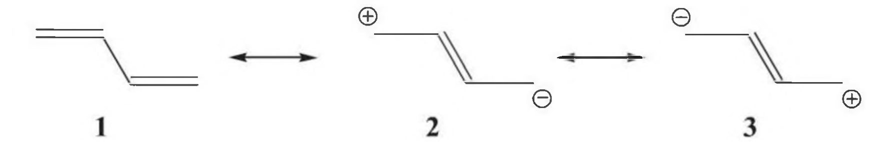




Fiches 48, 49

Fiche 37

Dans cet exemple, chaque atome de carbone est dans un état d'hybridation sp^2 (il est trivalent) et les orbitales 2p non hybridées interagissent pour former les deux liaisons π représentées. Cette description n'est cependant pas tout à fait exacte car les deux liaisons π formées interagissent entre elles : il y a ainsi une délocalisation partielle du système π. On doit donc décrire le butadiène par un jeu de formes résonnantes dont une (**1**) est prépondérante, les deux autres (**2** et **3**) étant minoritaires et représentant cette délocalisation. La délocalisation correspond à une stabilisation du système π : on dit que les deux liaisons π sont **conjuguées**.



La conjugaison de plusieurs liaisons π se rencontre dès qu'il y a une alternance de liaisons simples et doubles. Les atomes de carbone doivent présenter un état d'hybridation sp^2 ou sp et le système doit être plan de façon à ce que les orbitales décrivant les systèmes π puissent interagir.

2. L'aromaticité

Un cas très particulier de conjugaison est celui des molécules conjuguées cycliques dans lesquels $(4n + 2)$ électrons participent à la délocalisation (n étant un nombre entier). Le système π présente alors une stabilité maximale : on dit qu'il est **aromatique**.

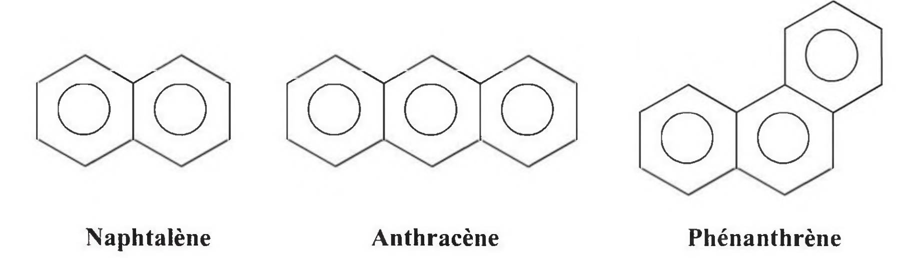
L'exemple le plus fréquemment rencontré est celui du benzène C_6H_6 qui est décrit par deux formes mésomères équivalentes qui sont appelées les structures de Kékulé.



Le benzène est ainsi une molécule aromatique avec $n = 1$. Pour figurer graphiquement le caractère aromatique du benzène, on représente l'ensemble de ses électrons π sous la forme d'un rond au centre de la molécule, ce qui indique la délocalisation parfaite du système π.

Le système π est alors extrêmement stable, ce qui conditionne en grande partie la réactivité de cette molécule. Par exemple, une réaction d'addition sur une seule double liaison conduirait à la perte de l'aromaticité puisque le produit ne serait plus que partiellement conjugué. Cette réaction est donc très défavorable et le benzène réagit préférentiellement par des réactions de substitution d'un des atomes d'hydrogène du cycle de façon à préserver l'aromaticité dans le produit qui est un benzène substitué.

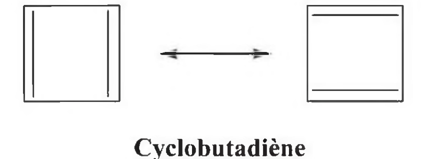
Le caractère aromatique est également présent dans des molécules polycycliques possédant (4*n* + 2) électrons π. C'est le cas par exemple dans le naphtalène, l'anthracène ou le phénanthrène.



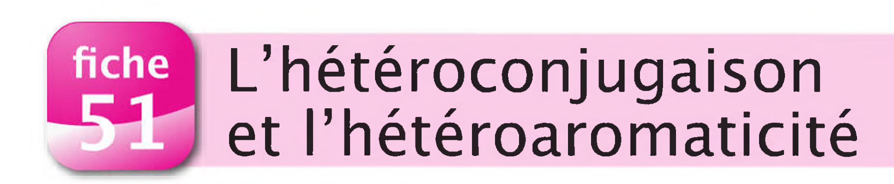
Naphtalène **Anthracène** **Phénanthrène**

3. L'antiaromaticité

Un autre cas très particulier et nettement moins fréquent que celui des molécules aromatiques est celui des molécules **antiaromatiques** : ce sont des molécules conjuguées et cycliques possédant 4*n* électrons π (*n* étant un nombre entier). Cette fois-ci, la conjugaison est fortement déstabilisante et les molécules sont très peu stables. Lorsqu'on les observe, elles sont souvent non planes de façon à éviter la conjugaison. Le prototype des molécules antiaromatiques, le cyclobutadiène C_4H_4 n'a pu être observé que récemment et à très basse température.



Cyclobutadiène



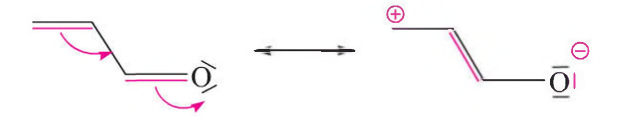
fiche 51 L'hétéroconjugaison et l'hétéroaromaticité


Fiche 50

Les notions de conjugaison et d'aromaticité ne sont pas limitées aux seuls hydrocarbures insaturés. De nombreuses molécules de grand intérêt biologique présentent également les phénomènes de conjugaison et d'aromaticité alors qu'elles ne sont pas de simples hydrocarbures.

1. L'hétéroconjugaison

La conjugaison peut se manifester avec des atomes autres que le carbone. Il suffit qu'ils soient dans un état d'hybridation sp^2 ou sp de façon à ce qu'une orbitale p puisse se conjuguer avec d'autres orbitales p et que l'alternance de liaisons simple et double soit respectée. L'acroléine, de formule $CH_2 = CH–CH = O$ est un exemple de ces molécules. L'oxygène, qui possède deux paires libres est dans un état d'hybridation sp^2 et forme une double liaison avec le carbone voisin. La liaison π_{CO} ainsi formée peut interagir avec la liaison π_{CC} et les deux doubles liaisons sont conjuguées.



On remarquera ici qu'une seule forme mésomère chargée est prise en compte car elle respecte la différence d'électronégativité entre les atomes de carbone et d'oxygène.

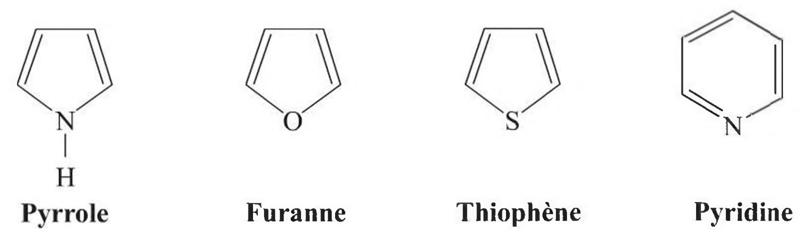
Un cas particulier d'hétéroconjugaison est celui où une paire libre se conjugue avec une ou plusieurs doubles liaisons. C'est le cas dans les énols où la paire libre portée par l'oxygène anionique se conjugue à la double liaison, ce qui stabilise cet anion.



2. L'hététoaromaticité

Comme dans le cas des hydrocarbures, on trouve une stabilité importante du système π dans les composés conjugués cycliques possédant $(4n + 2)$ électrons π délocalisés. Ces molécules sont particulièrement présentes en biologie ; nous nous bornerons ici à donner la nomenclature de ces différents cycles en nous limitant à ceux de petite taille.

Pour les cycles à cinq ou six chaînons, les principaux hétérocycles aromatiques sont donnés ci-dessous :



Il est bien sûr possible d'insérer un deuxième hétéroatome dans ces cycles. Les hétérocycles ainsi construits les plus courants sont :

N H N H N O
Pyrazole **Imidazole** **Oxazole**

N S N N N N
Thiazole **Pyrimidine** **Pyrazine**

On retrouve ces entités (aromatiques ou hydrogénées) dans des alcaloïdes tels que la nicotine ou la caféine :

N N CH_3 O CH_3 CH_3 N N N O N CH_3
Nicotine **Caféine**

Enfin, citons un hétérocycle aromatique possédant 22 électrons ($n = 5$) et qui est extrêmement courant en biologie : la porphyrine, constituant essentiel de la chlorophylle et de l'hémoglobine.

N NH HN N



Les liaisons hydrogène



Fiche 53

Les liaisons hydrogène déterminent une grande partie des propriétés chimiques et biologiques. Cette fiche traite des aspects liés à la chimie en général. Les aspects biologiques sont traités dans la fiche 53.

1. Généralités sur les liaisons hydrogène

Les liaisons hydrogène s'établissent entre un hydrogène lié à un atome électronégatif (O, S, N, P, halogène pour l'essentiel) et une paire libre d'un atome électronégatif (O, N, S, P, halogène). Elles relèvent du schéma général : R–X–H… Y–R où la distance H… Y est supérieure aux distances de liaisons covalentes. Elles présentent deux aspects complémentaires :

- Un caractère électrostatique attractif entre l'hydrogène porteur d'une charge positive partielle et l'atome électronégatif du partenaire, porteur d'une charge négative partielle.
- Une attraction d'origine quantique entre les OM de la liaison X–H et une paire libre du partenaire.

Selon la nature des partenaires, les liaisons hydrogène ont une énergie comprise entre 5 et 40 $kJ \cdot mol^{-1}$, nettement inférieure aux énergies des liaisons usuelles. On observe la hiérarchie énergétique suivante :

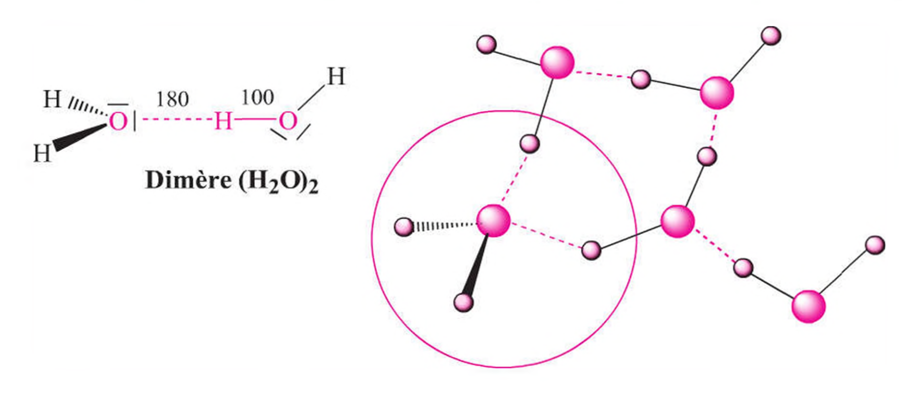
O… H–O > N… H–O > O… H–N > N… H–N

2. L'exemple de l'eau

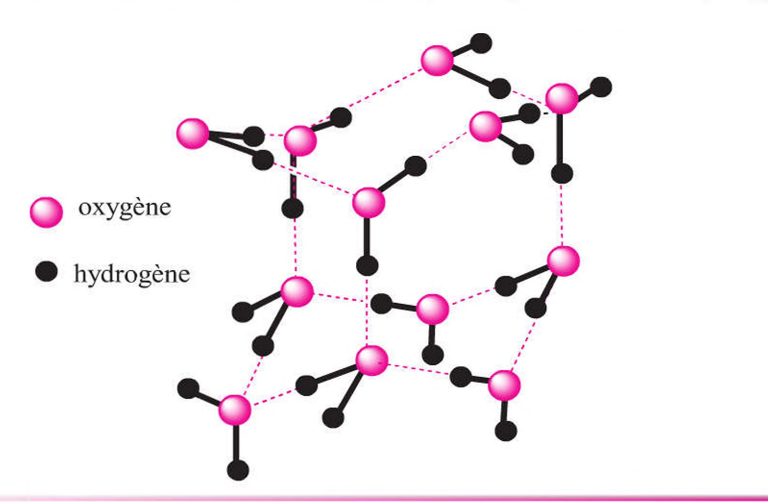
Dans l'eau, les molécules sont fortement liées entre elles par des liaisons hydrogène. Comparons les points d'ébullition des composés suivants :

Composé	CH_4	NH_3	H_2O
T (°C)	– 161	– 33	100

Pour des masses molaires très voisines, une différence de 261 °C est observée entre le méthane (pas de liaison hydrogène) et l'eau (fortes liaisons hydrogène). Dans l'eau liquide, les deux paires libres de H_2O sont liées à des atomes d'hydrogène portés par des molécules voisines, formant autour de chaque atome d'oxygène un arrangement très mobile, présentant en moyenne un arrangement tétraédrique, comme montré dans la figure.



Cas de la glace À l'état solide, les molécules sont figées dans leur position optimale. Chaque atome d'oxygène est alors entouré de quatre molécules voisines. Cela entraîne que la glace soit légèrement moins compacte – ayant donc un plus grand volume spécifique – que l'eau liquide, où plus de quatre molécules entourent un oxygène. La figure suivante montre une des formes de la glace solide où les molécules d'eau s'arrangent selon des cycles à six chaînons dans une conformation chaise, reliés par des liaisons hydrogène.



3. Autres types de liaisons hydrogène

Des liaisons hydrogène se forment également entre des liaisons NH et des atomes électronégatifs (O, N, halogènes). C'est le cas de NH_3 liquide, faiblement associé (voir plus haut). Le cas du kevlar® est intéressant : des liaisons hydrogène disposées régulièrement entre les chaînes assurent une très grande résistance aux déformations.

De telles liaisons assurent une grande partie de la stabilité des édifices biologiques



Une règle empirique simple

Linus Pauling a proposé la règle suivante : l'énergie d'une liaison hydrogène, exprimée en kJ · mol^{-1}, est égale à 15 à 20 fois la différence d'électronégativité entre l'atome électronégatif et l'hydrogène.


Fiche 30



Les liaisons hydrogène en biologie

Les liaisons hydrogène jouent un rôle central en biologie. Elles assurent à la fois la stabilité des édifices de grande taille et interviennent dans la réactivité à tous les niveaux. Ce sont des liaisons faibles, formées de façon réversible, et qui permettent aux substances de se déformer sans perdre leur structure. Nous en donnons quelques exemples.

1. La cellulose et l'amidon

La cellulose et l'amidon, formés à partir de la forme cyclique du glucose, sont les constituants principaux de la biomasse végétale.

Cellulose

Amidon

Dans la cellulose, de fortes liaisons hydrogène indiquées en pointillé dans la figure imposent une structure moyenne plane. Des liaisons latérales entre chaînes rendent l'ensemble à la fois souple et très stable. L'amidon est moins rigide et possède moins de liaisons hydrogène. La géométrie de ces liaisons entraîne un enroulement de la chaîne selon une géométrie elliptique.

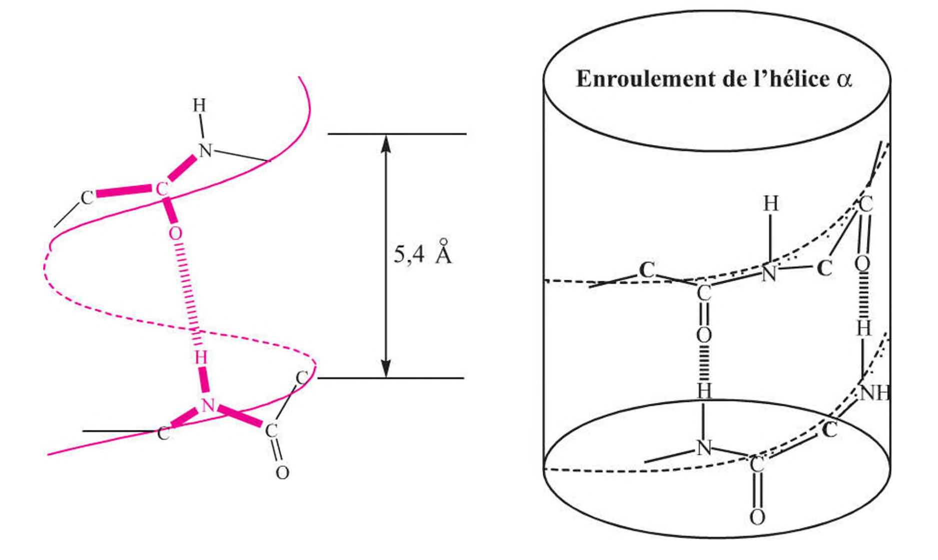
2. Feuillets β et hélice α des protéines

La structure spatiale des polymères d'acides aminés, liés par des motifs du type amide R–CO–NH–R', est assurée en grande partie par des liaisons hydrogène qui se développent à travers l'espace entre le groupe NH d'un motif avec le groupe CO d'un autre. Deux structures régulières sont rencontrées très fréquemment : le feuillet β et l'hélice α.

• **Feuillet β** Il est formé par des repliements de la chaîne peptidique formant des lignes parallèles ondulées, liées par liaison hydrogène souvent appelées **ponts hydrogène** comme montré dans la figure de la page suivante (un seul repliement est montré).

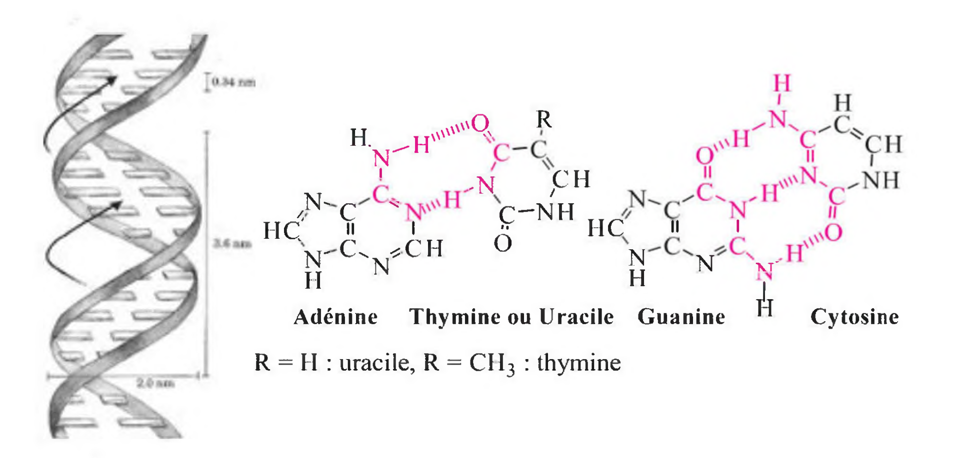
Chaîne peptidique

• **Hélice α** La forme en hélice est assurée par les liaisons hydrogène qui se développent entre motifs régulièrement espacés.



3. La double hélice : appariement des paires de bases

Dans l'ADN, les bases puriques (adénine, guanine) et pyrimidiques (thymine, cytosine, uracile) complémentaires se lient par paires de façon à former le maximum de liaisons hydrogène dans une géométrie stable.

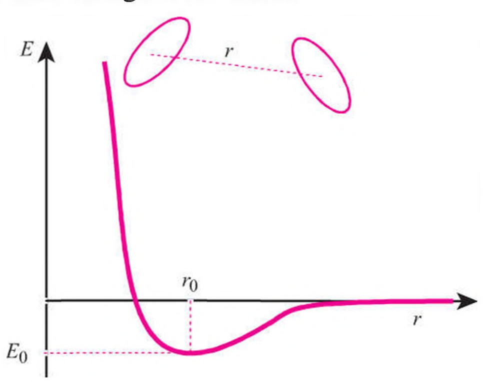


Chaque brin d'ADN ou d'ARN est lié à son partenaire par des liaisons hydrogène qui maintiennent les deux chaînes enroulées dans une situation stable.



Les liaisons de van der Waals

Les liaisons de van der Waals sont faibles : elles mettent en jeu des énergies de l'ordre de 5 à 10 % de celles des liaisons hydrogène. Elles jouent cependant un rôle très important en assurant la cohésion des composés neutres ou peu polaires. Elles s'établissent à plus grande distance que les liaisons hydrogène. L'approche typique des deux molécules neutres est décrite dans la figure suivante.



À grande distance, les molécules s'attirent faiblement, elles se repoussent ensuite quand les deux nuages électroniques commencent à se recouvrir. L'énergie de stabilisation, E_0 est faible, de l'ordre de 1 à 5 kJ · mol^{-1}.

1. La nature des forces de van der Waals

Les forces de van der Waals sont assez difficiles à calculer exactement. On distingue trois types de force qui sont toutes attractives.

• **Forces de Keesom (effets d'orientation de dipôles)** Les molécules polaires ou faiblement polaires s'orientent les unes par rapport aux autres, de façon à optimiser les attractions électrostatiques. Les forces mises en jeu dans ces interactions entre dipôles permanents sont les forces de Keesom.

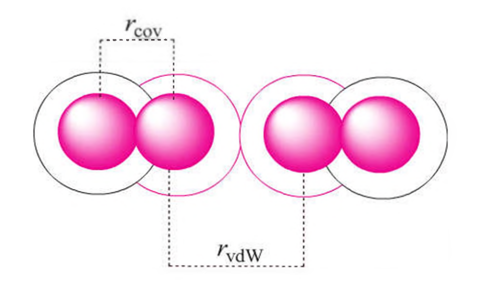
• **Forces de Debye (induction de dipôles)** Le dipôle d'une molécule peut polariser une autre molécule et créer ainsi un dipôle induit. L'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit constitue les forces de Debye.

• **Forces de London (effets de dispersion)** Ce sont ces forces qui s'exercent entre deux dipôles induits.

Ces forces sont toujours très faibles (de l'ordre de quelques kJ · mol^{-1}) et seront prises en compte lorsque ne se développe aucune autre interaction moléculaire.

2. Le rayon de van der Waals

Ce rayon (r_{vdW}), très utile pour déterminer les propriétés physiques des atomes, est obtenu à partir de l'approche optimale de deux molécules diatomiques A_2. Il est défini comme la demi-distance de contact entre deux molécules identiques. Il est à distinguer du rayon covalent (r_{cov}), défini comme la demi-distance intramoléculaire.



La table suivante regroupe quelques valeurs de rayons de van der Waals et de rayons covalents, tous deux exprimés en pm.

	H	C	N	O	F	Cl
r_{vdW}	120	170	155	152	147	175
r_{cov}	37	77	75	68	71	99

3. Expressions approchées du potentiel de van der Waals

Il existe de nombreuses expressions paramétriques qui utilisent les rayons de van der Waals.

Si l'on appelle r_{ij} la distance entre deux atomes de molécules différentes, celle-ci ne peut être plus petite que r_{ij}^0, quantité égale à la somme des deux rayons de Van des Waals.

Deux expressions analytique du potentiel créé par ces forces ont été proposées ; elles présentent l'avantage de pouvoir être utilisées dans des calculs de grande taille.

Potentiel de Lennard-Jones

$$V = \sum_{ij}\left[\mathrm{A}_{ij}\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^{12} - \mathrm{B}_{ij}\left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}}\right)^{6}\right]$$

où A_{ij} et B_{ij} sont des paramètres dépendant des atomes en interaction et r_{ij}^0 la somme des rayons de van der Waals, r_i^0 et r_j^0.

Potentiel de Buckingham

L'expression est de la forme :

$$V_{ij} = \mathrm{A}_{ij} \cdot \exp\left(\frac{\mathrm{r}_{ij}}{\mathrm{r}_i^0 + \mathrm{r}_j^0}\right) - \frac{\mathrm{B}_{ij}}{r_{ij}^6}$$

où A_{ij} et B_{ij} sont des paramètres analogues à ceux définis précédemment.



La solvatation

La plupart des réactions chimiques et biologiques usuelles ont lieu en présence d'un solvant. Ce solvant peut être un corps pur, comme le plus souvent en chimique organique, ou formé par un milieu aqueux complexe, dans le cas des processus biologiques.

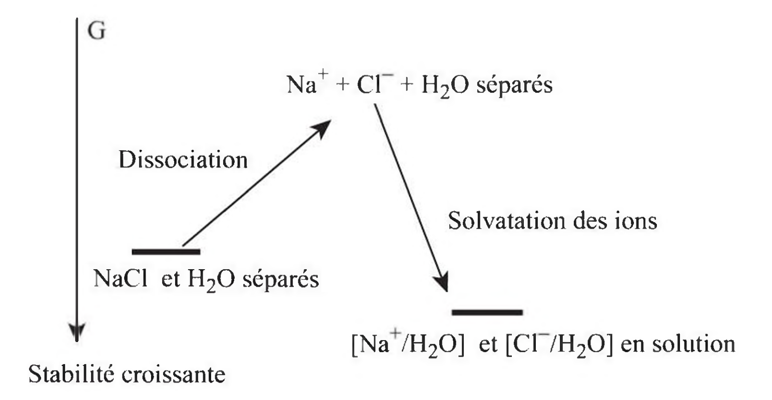
1. Le rôle du solvant


Chapitre 7

Le solvant est choisi de manière à permettre aux espèces en présence de former une solution homogène. Il peut être choisi de façon à accroître la réactivité ou bien à la contrôler en la ralentissant. Il agit évidemment sur la vitesse de réaction et permet de la contrôler par l'intermédiaire de deux facteurs.

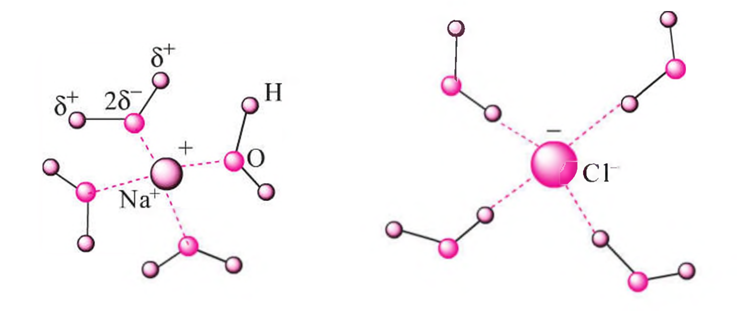
• **Rôle de la concentration** La constante de vitesse d'une réaction dépend de la concentration des espèces : en augmentant leur dilution, on diminue la vitesse de réaction.

• **Exemple de solvatation très forte** L'énergie de liaison de NaCl est égale à 408 kJ · mol^{-1}. NaCl est insoluble dans les solvants organiques, mais il est très soluble dans l'eau conduisant spontanément aux ions Na^+ et Cl^- hydratés. Le diagramme suivant en donne l'explication : la solvatation des ions Na^+ et Cl^- compense largement l'énergie de liaison.



2. La polarité d'un solvant

Dans l'exemple précédent, les ions Na^+ et Cl^- sont séparés, étant entourés par des molécules d'eau qui les empêchent de reformer une liaison. Cette séparation des charges est favorisée par la polarité du milieu. Si le milieu possède un fort moment dipolaire, les ions peuvent être entourés par des extrémités de charge opposée, l'ensemble apportant une grande stabilisation. La figure de la page suivante, limitée à un plan, montre comment l'eau qui est un liquide très polaire solvate les ions. Dans l'espace à trois dimensions, deux molécules d'eau supplémentaires viennent interagir avec l'ion. La première couche (ou sphère) de solvatation peut donc comporter six molécules d'eau. Cette couche est à son tour entourée par d'autres molécules d'eau, liées par liaisons hydrogène à la première couche de solvatation.



Rappelons que la force de Coulomb dépend de la constante diélectrique ε_r du milieu : $F = qq'/\varepsilon_r\varepsilon_0 r^2$. Celle-ci, dépendant de la polarité du solvant, constitue une donnée importante pour classer ses propriétés. Nous en donnons quelques exemples (valeurs arrondies) :

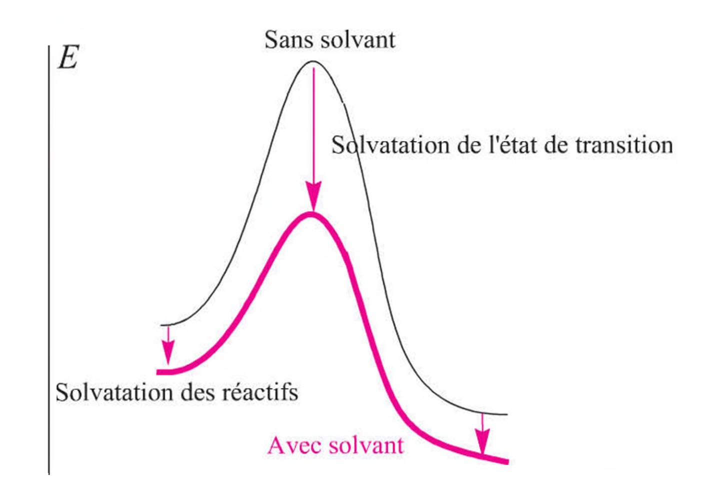
	Eau	DMSO	Acétonitrile	Méthanol	Éthanol	Acétone	Acide acétique
ε_r	80	48	37	33	24	21	6



Les solvants ayant une forte constante diélectrique sont dissociants et tendent à former des ions.

3. L'effet du solvant sur l'état de transition

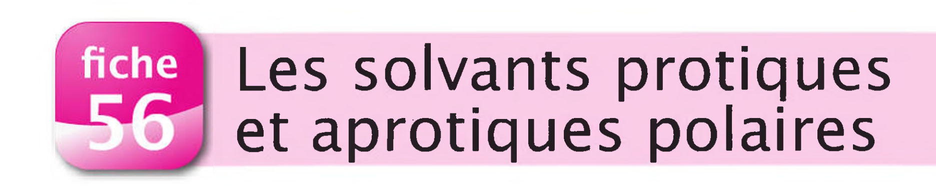
Une accélération de la vitesse de réaction est obtenue quand le solvant stabilise plus l'état de transition que les réactifs. S'il solvate moins l'état de transition que les réactifs, il a l'effet contraire.



Dans le cas présenté, il est justifié de dire que le solvant catalyse la réaction.



Fiches 159, 160, 161.



fiche 56 Les solvants protiques et aprotiques polaires

La chimie du vivant se passe essentiellement en milieu aqueux. L'eau est le solvant universel par excellence. Mais elle possède deux graves défauts : elle ne dissout pas la plupart des composés organiques neutres et, de plus, elle hydrolyse un grand nombre de composés. Nous distinguons donc deux grandes classes de solvants : ceux qui s'approchent du milieu aqueux et ceux qui possèdent des propriétés voisines, mais dissolvent les composés hydrocarbonés sans les attaquer.



Règle mnémotechnique

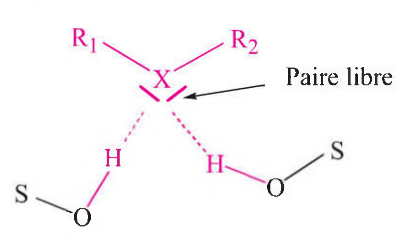
Les solvants protiques, pouvant à la limite libérer H^+, solvatent surtout les anions ; les solvants aprotiques solvatent préférentiellement les cations.

1. Les solvants protiques polaires

On les note généralement S–OH et disposent d'un hydrogène de type « acide », avec une forte polarité : $SO^{\delta-}–H^{\delta+}$. Avec une forte constante diélectrique, ce sont généralement des alcools saturés (méthanol, éthanol, propanol), ou bien des mélanges aqueux de ces composés et de quelques acides (acide acétique en particulier). Grâce à ces mélanges, il est possible de moduler la polarité d'un milieu et d'augmenter la solubilité des composés organiques. Dans l'eau, de nombreuses espèces sont en partie dissociées. Ce n'est pas le cas dans des solvants moins polaires, comme le méthanol ou l'éthanol, qui polarisent les espèces organiques en solution, sans les dissocier. Ils se lient par liaisons hydrogène aux atomes électronégatifs du soluté.


Fiche 52


Fiche 55



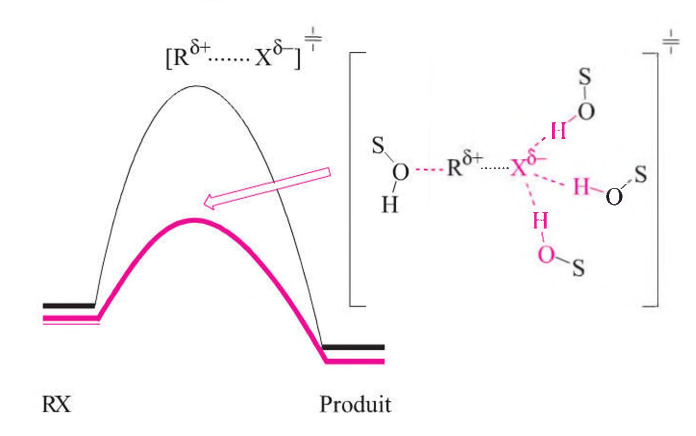
Le défaut des solvants protiques

Ces solvants sont capables de réagir avec de nombreux composés organiques du type R–X (X = halogène ou équivalent) par solvolyse. De plus, ils détruisent tous les composés organométalliques du type R–M très utilisés en synthèse (où M est un fragment métallique : Na, MgX, Li, etc.).

R–X + S–OH → R–OH + S–X (S = H, CH_3, C_2H_5, etc.) (hydrolyse, solvolyse)
R–M + S–OH → R–H + M–OS (S = H, CH_3, C_2H_5, etc.) (hydrogénolyse).

L'effet d'un solvant protique sur l'état de transition

Si l'état de transition est plus ionisé que les réactifs, la solvatation préférentielle de la partie anionique abaisse l'énergie d'activation.



En mobilisant les parties négatives des solutés, ils accroissent la réactivité des parties positives (électrophiles).

2. Les solvants aprotiques polaires

Ces solvants jouent un rôle essentiel en chimie organique et un rôle négligeable en biologie. Ils comportent un hétéroatome (O, N, S, P) et solvatent préférentiellement par leurs paires libres les espèces porteuses de charges positives. Parmi les plus utilisés, nous trouvons des éther-oxydes et des solvants moins usuels tels que le DMSO et le HMPT :

Diéthyléther **Tétrahydrofuranne (THF)** **Diméthylsulfoxyde (DMSO)** **Hexaméthylphosphotriamide (HMPT)**

Solvatation de $M^{\delta+}$ par les paires libres du solvant

Les solvants les plus polaires, DMSO et HMPT, sont le plus souvent utilisés en faible quantité, mélangés à des solvants plus légers, comme le tétrahydrofuranne (THF), qui est peut-être le solvant aprotique le plus utilisé. En mobilisant les parties positives, ces solvants accroissent l'activité des parties négatives (nucléophiles).

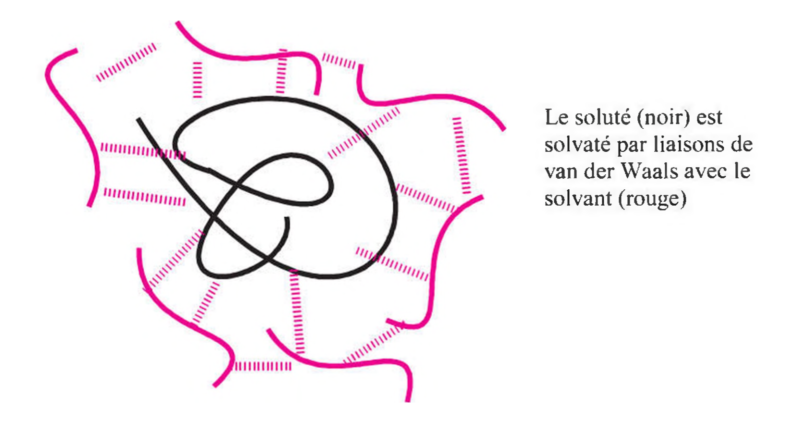


Les solvants aprotiques et apolaires

Ces solvants sont chimiquement neutres. Ils ne comportent ni atomes d'hydrogène mobiles (OH, NH, etc.) ni groupement polaire du type R–X–R' où X = O, N, S. De plus, leur constante diélectrique est faible.

1. Les principaux solvants apolaires aprotiques

Leur principale caractéristique est d'être **lipophiles**, c'est-à-dire qu'ils solvatent les parties hydrocarbonées des solutés par des interactions de type van der Waals. C'est par exemple le cas des acides gras porteurs d'une longue chaîne de 10 à 20 atomes de carbone, attachée à une fonction acide (COOH).



Le soluté (noir) est solvaté par liaisons de van der Waals avec le solvant (rouge)

• **Hydrocarbures** Parmi les solvants les plus utilisés, notons l'hexane et le cyclohexane ainsi que des composés aromatiques tels que le benzène et le toluène. Les alcanes sont généralement préférés, car ils sont moins toxiques que les composés aromatiques.

• **Composés peu polaires** Leur choix est guidé par leur relative inertie vis-à-vis des espèces en solution. Parmi les plus utilisés, citons l'acétonitrile (CH_3CN) et des solvants chlorés : chlorure de méthylène (CH_2Cl_2), chloroforme ($CHCl_3$) et tétrachlorure de carbone (CCl_4).

H_3C–$(CH_2)_4$–CH_3	cycle $(CH_2)_6$	cycle C_6H_6 (HC=CH)	cycle C_6H_5–CH_3
Hexane	**Cyclohexane**	**Benzène**	**Toluène**
H_3C—CN	CH_2Cl_2	CH_3Cl	CCl_4
Acétonitrile	**Chlorure de méyhlène**	**Chloroforme**	**Tétrachlorure de carbone**

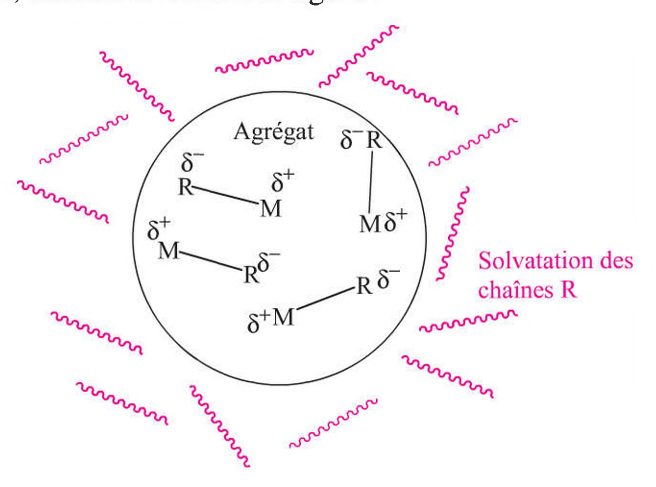
2. Utilisations des solvants aprotiques apolaires

Les aspects industriels

Les utilisations de ces solvants dans l'industrie sont considérables. Ils servent de diluants des huiles et polymères, en particulier pour les peintures et vernis. Les solvants chlorés, en particulier le perchloroéthylène ($Cl_2C{=}CCl_2$) est très utilisé comme détachant à sec en teinturerie. L'emploi des fréons volatils (alkanes fluorés) comme solvant, mais aussi comme fluide frigorifique, est interdit.

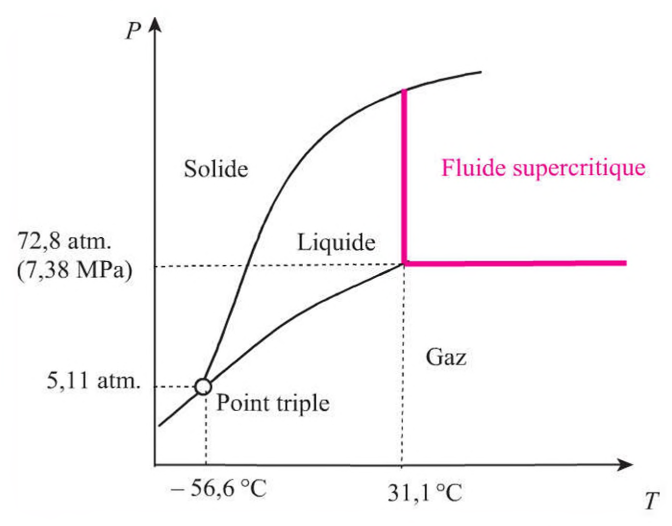
Le cas des molécules polaires en solution

Ce sont de mauvais solvants des molécules polaires. Prenons le cas d'un solvant de type alcane. Un exemple courant de soluté est fourni par les molécules organométalliques polaires R–M (M = métal, Na, Li). Elles s'associent entre elles et forment des pelotes (agrégats). Les parties hydrocarbonées de ces agrégats situées à la périphérie forment alors des liaisons de van der Waals avec le solvant, ce qui permet d'obtenir une dispersion de l'ensemble, comme le montre la figure :



3. CO_2 supercritique

Le gaz carbonique supercritique est devenu le solvant de choix pour l'extraction des produits à haute valeur ajoutée.



C'est un très bon solvant, de plus il est aisé d'en séparer les produits, puis de le recycler. Ses utilisations sont de plus en plus nombreuses.



Les solvants dans l'industrie des peintures

La FIPEC (fédération des industries des peintures, encres, couleurs, colles et adhésifs) regroupe l'essentiel des industries utilisant des solvants dans la fabrication de leurs produits. En France, 165 entreprises représentant environ 20 000 personnes relèvent de ce secteur, pour une masse d'environ 560 000 tonnes de solvants divers employés.

Composition moyenne d'une peinture

Il existe des centaines de formulations particulières des peintures, en fonction de leur destination. Une peinture regroupe un grand nombre de composants : un liant, ou agent filmogène qui va former la couche restante après séchage ; des pigments qui apportent les nuances de couleurs ; des charges, qui sont généralement des produits insolubles dans le milieu et servent d'opacifiants ; et enfin des solvants volatils, destinés à rendre l'ensemble fluide et pouvant s'évaporer au cours du séchage.

Les solvants employés pour la fabrication des peintures sont le plus souvent utilisés en mélanges complexes, sans être raffinés après leur obtention (qualité dite « industrielle »). Les mélanges sont adaptés aux demandes de fluidité, vitesse de séchage, applicabilité, et incorporent parfois de l'eau, en quantité variable, pour les peintures acryliques. Les principaux solvants utilisés se répartissent pour l'essentiel selon :

- Solvants oxygénés (50 %) ; hydrocarbures (40 %), solvants chlorés (7 %) ; autres (3 %). À l'intérieur des deux classes dominantes nous avons :
- Solvants oxygénés : alcools (59 %) ; esters (18 %) ; cétones (15 %) éthers de glycol (6 %) ; éthers (2 %).
- Solvants hydrocarbonés : 38 % de composés aromatiques et 62 % de produits pétroliers non aromatiques dont le *white spirit* est le produit dominant.

Un très gros consommateur : l'industrie automobile

L'industrie automobile est l'un des plus gros utilisateurs de peintures hydrosolubles. 80 % des peintures sont déposées par *électrodéposition* en milieu ionique selon le principe suivant, où RCOOH est pris pour décrire l'agent filmogène : $RCOOH + NH_3 \rightarrow RCOO^- + NH_4^+$. Le mélange ionisé est déposé sous l'action d'un champ électrique, puis dans une étape effectuée à chaud, NH_3 et le mélange de solvants sont évaporés et l'agent filmogène est réticulé.

Un point noir : les COV

Les composés organiques volatils (COV) sont à éviter à cause de leur impact sur la couche d'ozone. Il importe donc d'en limiter les quantités dans les peintures. De très grands efforts sont faits pour augmenter autant que possible la part de l'eau dans les milieux les plus utilisées. D'une manière générale, la part de l'eau dans les peintures est appelée à augmenter de plus en plus.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

3.1 L'écriture correcte de l'éthane C_2H_6 est :

- ❑ **a.** $H_3C{=}CH_3$
- ❑ **b.** $H_3C{-}CH_3$
- ❑ **c.** $H_4C{-}CH_2 \leftrightarrow H_2C{-}CH_4$

3.2 Dans l'éthylène C_2H_4, toutes les liaisons :

- ❑ **a.** sont polaires
- ❑ **b.** sont covalentes
- ❑ **c.** sont hétéropolaires

3.3 La molécule $CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$ est :

- ❑ **a.** pratiquement apolaire
- ❑ **b.** très polaire
- ❑ **c.** de type radicalaire

3.4 Une molécule est toujours représentée par :

- ❑ **a.** une seule structure de Lewis
- ❑ **b.** deux structures de Lewis
- ❑ **c.** un nombre variable de structures de Lewis

3.5 Une molécule aromatique possède dans son système π (n étant une entier) :

- ❑ **a.** $4n$ électrons
- ❑ **b.** $(4n + 1)$ électrons
- ❑ **c.** $(4n + 2)$ électrons

3.6 Le recouvrement de type σ entre deux OA 2p à distance donnée :

- ❑ **a.** est plus faible que le recouvrement de type π à même distance
- ❑ **b.** est plus grand que le recouvrement de type π à même distance
- ❑ **c.** est égal au recouvrement de type π à même distance

3.7 Les liaisons hydrogène :

- ❑ **a.** sont d'énergie plus faible que les liaisons de van der Waals
- ❑ **b.** sont d'énergie supérieure aux liaisons de van der Waals
- ❑ **c.** assurent la stabilité des gaz rares

3.8 Le DMSO (diméthylsulfoxyde) $CH_3{-}SO{-}CH_3$:

- ❑ **a.** est un solvant protique polaire
- ❑ **b.** est un solvant apolaire aprotique
- ❑ **c.** est un solvant polaire aprotique

Réponses

3.1 **b**. Les atomes de carbone sont tétravalents (quatre liaisons formées), ce qui n'est pas le cas dans les autres structures.

3.2 **b**. La différence d'électronégativité entre C et H est faible, la liaison C–H est très peu polaire, les alcanes et alcènes sont pratiquement apolaires.

3.3 **a**. Cette molécule peut exister sous deux formes Z et E. Elle possède un centre de symétrie dans sa forme E (trans), d'où un dipôle nul. Dans la géométrie Z (cis), elle reste très peu polaire.

3.4 **c**. Dans certains cas, une seule structure de Lewis suffit mais, en toute généralité, il faudra plusieurs structures de Lewis afin de décrire correctement les molécules.

3.5 **c**. Lorsqu'il y a $4n$ électrons dans le système π, la molécule est antiaromatique. Pour $(4n + 1)$ électrons, on a un radical qui n'est ni aromatique ni antiaromatique.

3.6 **b**. Nous avons toujours, à distance donnée, le recouvrement de type σ qui est inférieur au recouvrement de type π.

3.7 **b**. Les liaisons hydrogène sont d'énergie supérieure à celles des liaisons de van der Waals, d'un facteur compris entre cinq et dix. Dans les gaz rares, il n'y a évidemment pas de liaisons hydrogène.

3.8 **c**. Le DMSO est très polaire par suite de la présence d'un fort dipôle $S^+–O^-$. Par ailleurs, il ne dispose pas d'hydrogène de type acide, apte à conduire à la formation de liaisons hydrogène.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 471)

3.1 Donner les structures de Lewis des molécules suivantes : H_2CO ; $AlCl_3$; PF_5 ; SF_4 ; XeF_2 et XeF_4. Préciser dans chaque cas le caractère acide ou base de Lewis de la molécule.

3.2 Donner deux structures de Lewis décrivant CNH (isomère de HCN), l'une avec séparation de charge et l'autre sans.

3.3 Il existe trois isomères du dichloro-éthylène qui possèdent chacun un moment dipolaire différent (0 ; 1,3 et 1,9 D).

a) Représenter les trois isomères sachant que dans l'un d'eux, les deux atomes de chlore sont portés par le même carbone.

b) Attribuer les valeurs des moments dipolaires aux différents isomères.

3.4 Les moments dipolaires (μ, exprimés en Debye) des hydracides halogénés HX (X = F, Cl, Br, I) ainsi que leurs distances de liaisons (*d* en pm) sont donnés dans le tableau suivant :

	HF	HCl	HBr	HI
μ	1,82	1,08	0,79	0,38
d	92	127	142	161

Calculer le pourcentage ionique de ces liaisons.

On donne : $1\ D = 3{,}33 \times 10^{-30}\ C{\cdot}m$ $e = 1{,}022 \times 10^{-19}\ C$.

3.5 On envisage la dissociation du méthane CH_4 en brisant une liaison CH à chaque étape. On mesure des énergies de liaison successives égales à 431,4, 458,5, 416,7 et 334,0 $kJ \cdot mol^{-1}$.

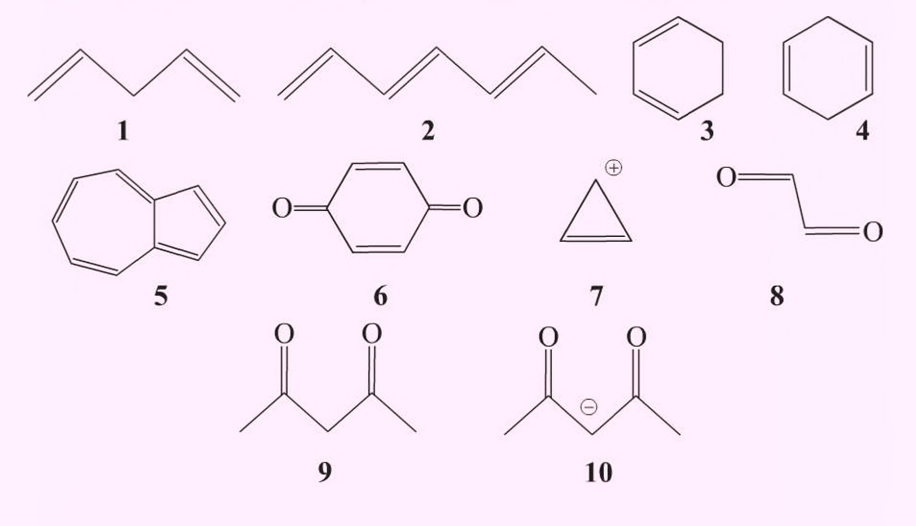
a) Calculer l'énergie d'atomisation du méthane.

b) Calculer l'énergie moyenne de la liaison CH dans le méthane.

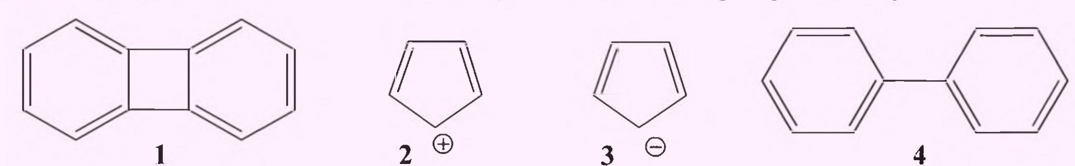
3.6 Le phénanthrène est constitué de trois cycles accolés selon le schéma suivant. Cinq formes mésomères neutres permettent de décrire cette molécule. Représenter ces cinq structures.

Indiquer pour chaque liaison CC son caractère simple ou double. En admettant que toutes les formes mésomères ont des poids égaux, prévoir la liaison qui sera la plus courte ainsi que celles qui seront les plus longues.

3.7 Parmi les molécules suivantes, indiquer celles qui sont conjuguées :



3.8 Préciser quelles molécules sont aromatiques ou antiaromatiques parmi les systèmes suivants :



3.9 Dans le système H_3 où les trois atomes d'hydrogène sont disposés aux sommets d'un triangle équilatéral, l'OM la plus basse s'écrit :

$$\phi = N\,(1s_1 + 1s_2 + 1s_3).$$

Calculer N en fonction de S en normalisant cette OM, S étant le recouvrement entre deux OA 1s.

3.10 Dans le système H_4 où les quatre atomes d'hydrogène sont disposés aux sommets d'un carré, l'OM la plus basse s'écrit :

$$\phi = N\,(1s_1 + 1s_2 + 1s_3 + 1s_4).$$

a) Calculer N en fonction de S en normalisant cette OM, S étant le recouvrement entre deux OA 1s séparées par un côté du carré. On négligera le recouvrement entre deux OA séparées par une diagonale.

b) Faire de même avec l'orbitale la plus haute $\varphi = N$

$$\phi' = N'\,(1s_1 - 1s_2 + 1s_3 - 1s_4)$$

3.11 Le silène de formule $CH_2 - SiH_2$ est une molécule plane. Donner sa structure de Lewis. Établir les OM du système π de cette molécule. Les énergies des OA 2p(C) et 3p(Si) sont respectivement égales à –10,7 et –7,8 eV. La double liaison est-elle polarisée ? Si oui, quel atome porte l'excès de charge négative ?

3.12 Donner le diagramme d'OM du radical OH en supposant que l'OA 2s de l'oxygène n'intervient pas. Donner le remplissage des OM. Où le centre radicalaire se place-t-il ? Donner le remplissage des OM correspondant à l'anion OH^-. Faire le parallèle avec la structure de Lewis.

3.13 Donner la structure de Lewis du méthylène CH_2 en admettant que tous les électrons sont appariés.

a) Cette espèce est-elle acide de Lewis ? Base de Lewis ?

b) Donner l'état d'hybridation du carbone.

3.14 On s'intéresse ici au cation de la molécule de dichlore, Cl_2^+.

a) Calculer l'indice de liaison pour cet ion.

b) Prévoir l'évolution de la distance Cl–Cl lorsqu'on passe de la molécule neutre au cation.

3.15 L'enthalpie molaire de vaporisation (en kJ · mol^{-1}) et la température d'ébullition (en K) de quelques substances liquides sont données dans la table suivante :

	Ne	Ar	Kr	CH_4	Cl_2	HCl	H_2S	PH_3
ΔH_{vap}	1,80	6,53	9,04	8,20	20,4	58,1	18,7	14,6
T_{eb}	27,2	87,3	119,9	111,7	239,0	188,1	213,0	185,0

a) Proposer une explication qualitative pour la différence observée entre Ne et Kr.

b) Comparer les couples HCl, H_2S et Cl_2, CH_4.

c) Que dire de PH_3 ?

3.16 L'énergie (enthalpie) d'une liaison entre O et H est en moyenne égale à 463 kJ · mol^{-1}. L'enthalpie de vaporisation de la glace est de 51 kJ · mol^{-1}. Les forces de van der Waals présentes dans la glace sont estimées à 11 kJ · mol^{-1}.

a) En déduire la valeur moyenne de l'enthalpie correspondant à une liaison hydrogène et la comparer à l'énergie de liaison.

que l'ammoniac (AX_3E), les paires se disposent selon les directions d'un tétraèdre et la molécule présente une géométrie de pyramide à base triangulaire. Cet arrangement des paires est le même dans une molécule AX_2E_2, molécule qui apparaît donc elle aussi comme coudée.

Exercice 4.1

AX_2E **AX_3E** **AX_2E_2**

On remarquera ici qu'il existe un lien important entre la géométrie prévue à l'aide de la théorie VSEPR et l'état d'hybridation de l'atome central A : la géométrie tétraédrique ($m + n = 4$) correspond à un état d'hybridation sp^3 de A, l'arrangement trigonal ($m + n = 3$) à sp^2 et enfin, une molécule linéaire indique un état d'hybridation sp de A.

Le cas des molécules hypervalentes ($m + n = 5$ ou 6) sera abordé dans la fiche 59.

Fiche 48

Fiche 59

3. Les molécules comportant des liaisons multiples

Quelle est la géométrie du dioxyde de carbone CO_2 ? La structure de Lewis de cette molécule indique la présence de deux doubles liaisons autour de l'atome de carbone.

O=C=O

Si l'on s'intéresse à ces deux doubles liaisons, les deux doublets d'électrons ne peuvent pas s'éviter puisqu'ils sont astreints à se localiser entre le carbone et l'oxygène. Ces quatre électrons se comportent donc comme un « super-doublet » et ne jouent pas de rôle dans la détermination de la géométrie de la molécule. Le dioxyde de carbone se comporte ainsi comme une molécule AX_2 et présente une géométrie linéaire. Il en sera de même pour toutes les liaisons multiples : dans la théorie VSEPR, elles ne jouent pas de rôle dans l'établissement de la géométrie moléculaire.

Ainsi, le formaldéhyde (H_2CO, **1**) se comporte comme une molécule AX_3 (géométrie trigonale plane autour du carbone). Dans l'acétylène C_2H_2 (**2**), l'environnement de chaque carbone est de type AX_2 : la molécule est linéaire.

H–C≡C–H

1 **2**

En dépit de la simplicité de ses prémisses, la méthode VSEPR est l'une des plus sûres pour prédire une géométrie moléculaire. La raison sous-jacente est que les répulsions entre paires électroniques sont déterminantes pour fixer la géométrie d'un ensemble d'atomes liés. Les progrès les plus récents des calculs quantiques sont venus confirmer cette hypothèse qui était à l'origine purement qualitative.



La méthode VSEPR (suite)



Fiche 58

Il est possible d'affiner les prédictions faites à partir de la simple théorie VSEPR en analysant la répulsion entre les paires selon leur nature.



On admettra que la répulsion s'exerçant entre deux paires libres est plus forte qu'entre une paire libre et une paire liée, la répulsion entre deux paires liées étant la plus faible de toutes.

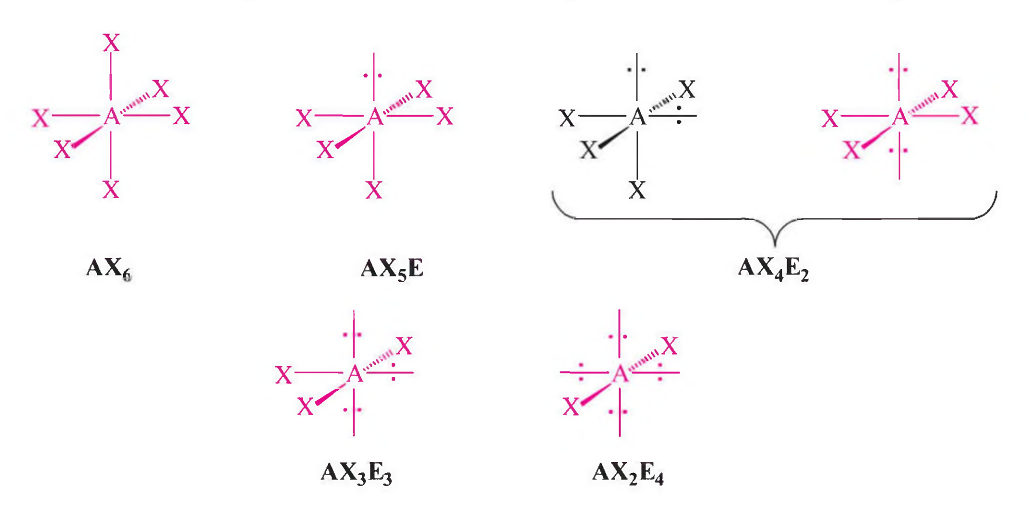
1. Les molécules AX_nE_m ($n + m = 3, 4$)

Dans le carbène CH_2, la répulsion exercée par la paire libre portée par le carbone est plus importante que celle existant entre les deux paires liées. En conséquence, l'angle H–C–H se referme par rapport à la situation symétrique et sa valeur (110°) est inférieure à 120°. Pour des raisons analogues, l'angle H–N–H dans l'ammoniac (107,8°) ou l'angle H–O–H dans l'eau (104,5°) sont inférieurs à l'angle tétraédrique (109,5°).

2. Les molécules hypervalentes AX_nE_m ($n + m = 5, 6$)

Le cas le plus simple est celui où six paires entourent l'atome central ($n + m = 6$). En l'absence de paire libre (molécules AX_6), la géométrie est celle d'un octaèdre parfait comme dans SF_6. Lorsque la molécule possède une seule paire libre (AX_5E), celle-ci occupe une des six directions équivalentes de l'octaèdre. C'est le cas dans la molécule BrF_5 du type AX_5E qui présente une géométrie de pyramide à base carrée. Du fait de la plus forte répulsion due à la paire libre portée par le Br, l'angle F–Br–F (84,9°) est inférieur à 90° (figure suivante).

La géométrie des molécules AX_4E_2 est un peu plus délicate : deux possibilités existent selon la position relative (cis ou trans) des deux paires libres. Il suffit alors d'examiner la répulsion la plus forte, celle qui existe entre les deux paires libres : elle est nettement plus importante dans l'isomère cis, où les deux paires libres sont à 90°, que dans le trans où elles sont à 180°. La géométrie trans est donc préférée et c'est celle qui est observée dans XeF_4 qui est plan carré. Selon le même principe, on peut prédire que les molécules AX_3E_3 présenteront une géométrie en forme de T et que les molécules AX_2E_4 seront linéaires. Aucun exemple de ces deux derniers systèmes n'est connu à ce jour.



Le cas où cinq paires entourent l'atome central est un peu plus compliqué. La géométrie de AX_5 est une bipyramide trigonale dans laquelle les positions ne sont pas équivalentes : on distingue les trois positions équatoriales (X_e–A–X_e = 120°) des deux positions apicales (X_a–A–X_a = 180°) (figure suivante). Dans AX_4E, la paire libre peut se placer en position équatoriale ou apicale. Il faut alors analyser les répulsions les plus fortes, entre la paire libre et les paires liées placées à 90°. Il en existe deux dans le premier isomère et trois dans le second ; c'est donc le premier isomère qui est le plus stable et qui est observé, comme dans le cas de SF_4. Un raisonnement analogue montre que les molécules AX_3E_2 présentent une géométrie en T, où les deux paires libres occupent chacune une position équatoriale comme dans BrF_3. Enfin, la géométrie des molécules AX_2E_3 est linéaire comme dans XeF_2, les trois paires libres étant en position équatoriale.

X_a, X_e, A, X

AX_5 **AX_4E** **AX_3E_2** **AX_2E_3**

3. L'intervention de formes mésomères

Que se passe-t-il lorsque la molécule est décrite par plusieurs formes mésomères prédisant des géométries différentes ? La géométrie observée est alors intermédiaire entre celles prédites par les diverses structures de Lewis. Prenons l'exemple de l'aniline qui est décrit par la résonance entre les cinq structures de Lewis suivantes :

1 **2**

3 **4** **5**

D'après les structures de Lewis **1** et **2**, l'environnement de l'azote est de type AX_3E et l'angle H–N–H doit être inférieur à 109,5° en tenant compte de la plus forte répulsion de la paire libre de l'azote. Dans les structures **3**, **4** et **5**, la double liaison CN ne joue pas de rôle sur la détermination de la géométrie ; l'environnement de l'azote est donc de type AX_3, et l'angle H–N–H doit donc être égal à 120°.

Expérimentalement, on trouve que l'azote est faiblement pyramidal et l'angle H–N–H est égal à 113,2°, valeur intermédiaire entre celles prédites par la théorie VSEPR.



Les composés organométalliques

De très nombreux processus biologiques nécessitent l'intervention des composés organométalliques, mettant en jeu des métaux usuels, fer, zinc, magnésium, cuivre pour les principaux. L'étude des structures de ces composés est donc indispensable pour la connaissance des mécanismes qui ont cours au sein du vivant.

Fiches 159, 160, 161

Deux structures sont particulièrement importantes dans les composés organométalliques actifs en chimie et en biologie. Il s'agit du plan carré et de l'octaèdre, l'une pouvant se déduire de l'autre. La géométrie plan carré est traitée lors de l'étude de la catalyse chimique. Nous abordons essentiellement dans cette fiche les aspects liés à la biologie.

1. Le plan carré : la chlorophylle et de l'hémoglobine

La géométrie plan carré est observée pour de nombreux composés du type ML_4 pour lesquels le métal central est entouré d'une couche électronique incomplète à seize électrons au plus. Si nous comptons que chaque ligand L apporte une paire d'électrons, il faut que le métal central comporte au plus huit électrons. C'est le cas pour le degré d'oxydation I (qu'il est possible d'assimiler à M^+) de la colonne Co, Rh, Ir, ou pour le degré d'oxydation II de la colonne Ni, Pd, Pt (équivalent à M^{++}). Citons deux de ces composés : $RhCl(PR_3)_3$, catalyseur de Wilkinson ou $PtCl_2(NH_3)_2$, connu sous le nom de cis-platine, composé ayant une activité antitumorale.

PR_3 / Cl—Rh—PR_3 / R_3P

Catalyseur de Wilkinson

NH_3 / Cl—Pt—NH_3 / Cl

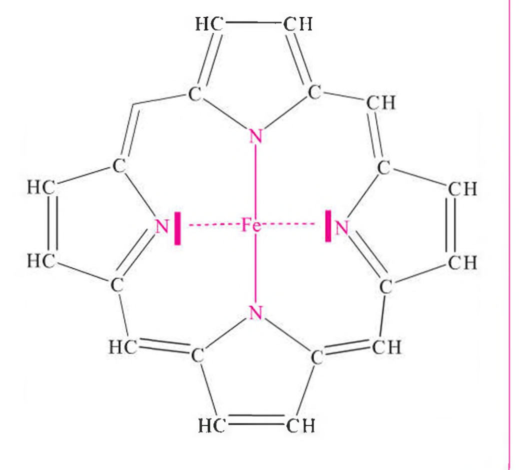
« Cis-platine »

Exemple

Les porphyrines en biologie


Fiche 51

Ces composés sont constitués par un métal central situé au centre d'un hétéropolyène aromatique cyclique qui maintient la structure plan carré. La figure suivante est limitée au cycle de base. Selon la nature des substituants qui lui sont attachés et du métal, on obtient le cycle de la chlorophylle (Mg^{2+}), de la cobalamine (vitamine B12, Co^{3+}) ou de l'hémoglobine (Fe^{2+}). Dans le centre actif de l'hémoglobine, Fe^{II} (Fe^{2+}) est lié à deux azotes par une liaison Fe-N et aux deux autres par des liaisons datives (N → Fe).



2. Les structures tétraédriques et octaédriques

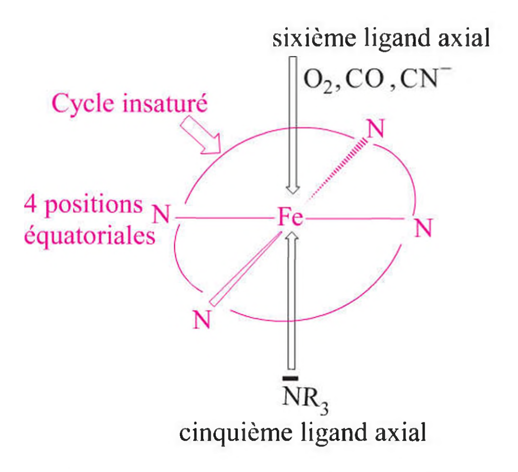
Les structures tétraédriques ML_4

Elles sont observées quand le métal central est entouré de dix-huit électrons (y compris ceux des quatre ligands). La couche d complète à dix électrons possède alors une symétrie sphérique et les quatre ligands se répartissent selon une géométrie tétraédrique. C'est le cas par exemple des composés tels que $Ni(NH_3)_4$ ou $Ni(CO)_4$.


Fiche 59

Les structures octaédriques ML_6

Elles sont fréquemment observées. Si nous considérons par exemple le schéma d'une porphyrine, nous voyons que le complexe comporte : huit électrons pour les liaisons N–Fe et six électrons restant sur Fe^{2+} (le fer non oxydé possède huit électrons). L'ensemble peut donc encore admettre deux ligands apportant chacun deux électrons, une paire libre par exemple, respectant ainsi la règle des dix-huit électrons. Ces paires libres peuvent être apportées par des bases azotées ou des réactifs. Dans le cas du fer, un ligand azoté occupe une cinquième position, laissant une seconde position axiale libre pour se lier à un substrat. Ce dernier peut être la molécule O_2 (processus de base de la respiration) ou CO_2, mais aussi des molécules possédant une paire libre comme CO (monoxyde de carbone), ou CN^- (anion cyanure), ces deux dernières entités étant létales en bloquant irréversiblement le fonctionnement de l'hémoglobine (figure suivante).



Dans le cas de l'hémoglobine, quatre « têtes métalliques » identiques sont enserrées dans la structure complète de l'enzyme qui les transporte.



Les structures organométalliques du type plan carré revêtent une importance toute particulière, tant en chimie qu'en biologie. Dans le chapitre 8 nous examinons de nombreux procédés de catalyse industrielle récents, basés sur des catalyseurs de structures voisines. La coïncidence n'est évidemment pas fortuite, même si, historiquement, elle ne relève pas d'une volonté explicite. Les composés organométalliques de structure plan carré illustrent l'analogie existant entre les processus du monde vivant et l'activité du chimiste.


Chapitre 8



Les stéréoisoméries, la chiralité

Les différents types de stéréoisoméries découlent de la position spatiale relative des groupements appartenant à une même molécule. La chiralité revêt un intérêt exceptionnel pour l'ensemble des phénomènes biologiques. Il n'est pas exagéré de dire qu'elle conditionne l'existence et la propagation de la vie dans la mesure où la plupart des substances naturelles présentent une chiralité unique et permanente. La synthèse asymétrique, propageant la chiralité constitue l'un des principaux thèmes de développement en chimie, tant au laboratoire que dans l'industrie.

1. Quelques définitions

• **L'énantiomérie** Deux composés énantiomères sont images l'un de l'autre par rapport à la réflexion dans un miroir. Le mélange en quantités égales de deux énantiomères est appelé **racémique**.

• **L'isomérie de formule** Des isomères sont des composés ayant une même formule brute, mais une distribution spatiale différente des différents groupes formant la molécule. La figure suivante en donne un exemple.

Isomères de formule brute C_4H_{10}

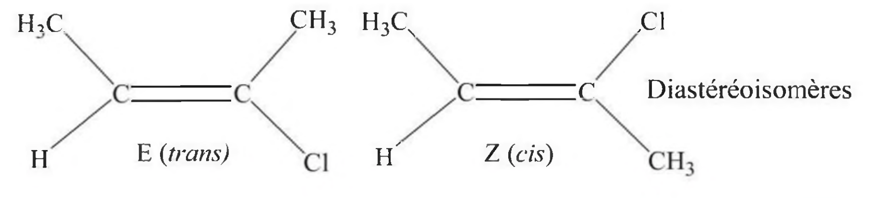
• **La stéréoisomérie** Elle porte sur des composés ne présentant qu'un seul isomère. On en distingue deux types :

- **Stéréoisomérie conformationnelle** : les conformères s'interconvertissent par rotation autour des liaisons σ reliant les différentes parties de la molécule (figure).

Stéréoisomérie conformationnelle

- **Stéréoisomérie configurationnelle**. Elle est présente dans les couples d'énantiomères qui ne peuvent être interconvertis que par symétrie dans un miroir. Chaque centre chiral présente une seule configuration possible (voir ci-dessus).

• **Diastéréoisomérie** Des diastéréoisomères sont des stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères. L'exemple le plus simple est la relation spatiale Z ou E entre les isomères d'un même alcène. Aucune opération de symétrie n'interconvertit les diastéréoisomères entre eux. Des diastéréoisomères n'ont pas les mêmes propriétés chimiques et peuvent être séparés.



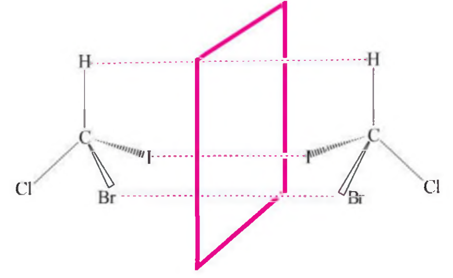
2. Les conditions de la chiralité

La chiralité découle de l'observation que nos mains droite et gauche, qui sont images l'une de l'autre, ne sont pas superposables. La description du phénomène à un interlocuteur implique qu'il possède la même propriété.



Une entité chirale n'est pas superposable à son image spéculaire (image dans un miroir). Elle est observée à toute échelle, moléculaire ou macroscopique (un tire-bouchon par exemple).

• **Chiralité définie par un seul centre** Le cas le plus simple est fourni par un carbone lié à quatre substituants différents (figure).



Les deux représentations de la molécule CHClBrI sont images l'une de l'autre et non superposables. Le carbone central est chiral. Elles forment un couple d'énantiomères.

Un carbone chiral ne possède aucun plan de symétrie, on l'appelle souvent **carbone asymétrique**.

Fiche 62

3. Cas de plusieurs centres chiraux

Une même molécule peut présenter plusieurs centres chiraux. Désignons chaque centre chiral par la lettre R ou S. Une molécule A–B peut présenter les arrangements suivants : A(R)–B(R) ; A(R)–B(S) ; A(S)–B(R) ; A(S)–B(S). Ces quatre diastéréoisomères ne sont pas superposables entre eux.

Fiche 62

Une molécule présentant n centres chiraux peut exister sous la forme de 2^n diastéréoisomères différents ! La figure suivante donne quelques exemples de composés chiraux, le centre chiral étant marqué par un astérisque.

Fiches 62, 64



Dans les composés biologiques formés par un très grand nombre de molécules liées entre elles, le nombre possible de diastéréoisomères (2^n) est immense, alors qu'un seul d'entre eux présente une activité biologique déterminée. Pour respecter cette condition, tout édifice biologique ne peut être reproductible que s'il est composés d'unités possédant toujours la même configuration absolue. La chiralité apparaît ainsi comme une condition nécessaire, mais non suffisante, à l'existence de la vie

fiche 62

Les configurations absolues

Il existe deux façons de décrire la configuration absolue d'un centre chiral : la nomenclature officielle, employant les lettres R et S, et celle des biologistes qui utilise la dénomination D et L pour les sucres et les acides aminés.

1. La configuration absolue R ou S d'un centre carboné chiral

La détermination de la configuration absolue d'un carbone chiral s'effectue en plusieurs étapes.

• **Première étape**

> Autour d'un carbone donné, les substituants sont classés par ordre de numéro atomique *Z* décroissant. Si deux substituants ont le même numéro atomique, on examine leurs substituants, et ainsi de suite.

On obtient ainsi une séquence de priorité 1 > 2 > 3 > 4. La séquence suivante, préconisée par les règles de R. S. Cahn, C. K. Ingold et V. Prelog en donne un aperçu : I > Br > Cl > S > F > O > N > C_2H_5 > CH_3 > H.

Les doubles liaisons comptent pour deux atomes liés : C=C > C–C et C=O > C–O.

• **Deuxième étape** On examine la molécule de manière à placer le numéro 4 en arrière et l'on place l'œil selon l'axe C-(4). Les substituants 1, 2, 3 sont alors considérés comme étant placés sur un cercle (figure).

• **Troisième étape** On parcourt sur ce cercle la séquence 1, 2, 3. Si elle se déroule dans le même sens que le parcours des aiguilles d'une montre, le centre considéré est R (R = *rectus*, droite). Dans le cas contraire, il est S (S = *sinister*, gauche).

Exercices 4.2, 4.3

Exemples

butane 2 — méthyl 2 cyclohexanol — amino1ol1éthane

2. La notation D, L des configurations absolues

Cette notation a historiquement précédé la désignation R, S. Elle est employée dans la chimie des sucres (oses) et dans toutes les publications biologiques. Elle repose sur la projection de Fischer des molécules.

La projection de Fischer

Un centre tétraédrique est représenté en plan de la façon suivante : selon la ligne verticale, les deux substituants sont dirigés vers l'arrière de la feuille, les deux autres sont dirigés vers l'avant, comme le montre la figure suivante au centre.

H, OH, OHC, CH_3 — Rotation — CHO / HO—C—CH_3 / H ≡ CHO / HO—C—CH_3 / H

Après rotation — Projection de Fischer

Les conventions de la projection de Fischer

Elles dérivent de la chimie des oses : en haut de la ligne verticale, on place le carbone le plus oxydé (aldéhyde ou acide par exemple). Les substituants horizontaux sont reportés avec leurs configurations absolues réelles. La dénomination D ou L provient de la filiation possible avec les D ou L glycéraldéhydes (figure).

Exercice 4.6

D-glycéraldéhyde	L-glycéraldéhyde	L-aminoacide	D-aminoacide
CHO	CHO	COOH	COOH
H—C—OH	HO—C—H	H_2N—C—H	H—C—NH_2
CH_2OH	CH_2OH	G	G

G = chaîne carbonée

Le cas des aminoacides

Les acides aminés de formule G–$CHNH_2$–COOH peuvent être reliés à la représentation de base du glycéraldéhyde en portant en haut de la ligne verticale COOH au lieu de CHO, le substituant G, généralement hydrocarboné, prenant la place de CH_2OH. Le groupe NH_2 peut alors être situé à gauche (série L), ou à droite (série D). La plupart des aminoacides utilisés dans le vivant possèdent la configuration L (figure précédente).

3. Configuration absolue et pouvoir rotatoire

La désignation R ou S de la configuration d'un centre carboné n'est pas liée au pouvoir rotatoire mesuré, noté (+, **dextrogyre**) ou (–, **lévogyre**). En général, il n'est pas possible de relier le pouvoir rotatoire expérimental à la configuration absolue du ou des centres chiraux de la molécule. Il peut se faire qu'un aminoacide L possède un pouvoir rotatoire lévogyre, mais cela ne peut être généralisé.


Fiche 175

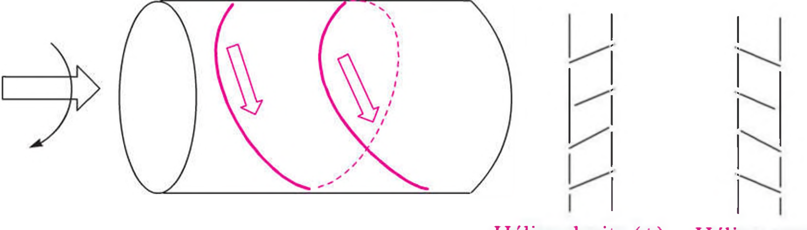


La synthèse asymétrique

Dans la nature, les objets chiraux sont fréquents, à commencer par notre corps et d'une manière générale, un très grand nombre de substances naturelles ou d'êtres vivants (animaux, coquillages, etc.). De nombreux composés carbonés ou minéraux présentent le phénomène de chiralité qui résulte d'arrangements spatiaux ne dépendant pas directement d'un seul centre chiral mais de la structure d'ensemble.

1. Les hélicènes et les hélices

Les formes hélicoïdales sont très présentes à notre échelle dans la vie courante : vis, tire-bouchon, escalier. Ces formes sont chirales (figure).



L'hélice peut être régulière (périodique) ou irrégulière (un ruban enroulé sur une tige quelconque), cela ne change pas son sens. Un moyen simple pour déterminer la chiralité d'une hélice consiste à l'assimiler à une vis : si pour l'enfoncer, on doit tourner le poignet dans le sens des aiguilles d'une montre, elle est dite « droite » et on lui assigne le signe (+). Elle est « gauche » ou avec le signe (–) dans le cas contraire. Le sens de déroulement d'une hélice est le même quel que soit le point de vue sous lequel on l'examine.

2. Les allènes et les spiranes


Fiche 62
Exercices 4.4–4.7

Ils présentent un type de chiralité qui peut être rapporté à celui d'une hélice. Pour les caractériser, on classe les substituants à chaque extrémité selon les règles de préséance usuelles et l'on regarde dans quel sens on passe du plus important au plus important : le signe (+) est attribué si on doit effectuer le mouvement dans le sens des aiguilles d'une montre, sinon on attribue le signe (–).

Point de vue

Diméthyl-1-3-allène (+)

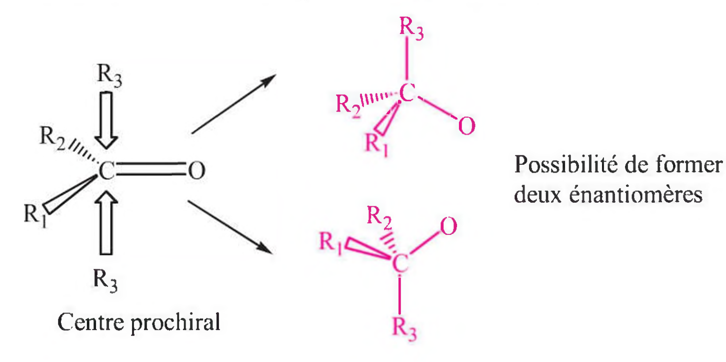
Spirane (+)

3. La synthèse énantiosélective (asymétrique)

Le principe d'une réaction énantiosélective (souvent appelée **synthèse asymétrique**) est simple : le réactif chiral (ou le **catalyseur chiral**) fixe le substrat prochiral de manière stéréosélective. La fixation stéréosélective du second réactif vient créer un nouveau centre chiral. La chiralité du réactif ou du catalyseur est « propagée » au produit formé. C'est en particulier le cas dans la plupart des réactions enzymatiques.

La notion de carbone prochiral

Un carbone prochiral est généralement un carbone trisubstitué (alcène, aldéhyde, cétone, imine, etc.). Il devient chiral si on lui ajoute un quatrième substituant de nature adéquate.



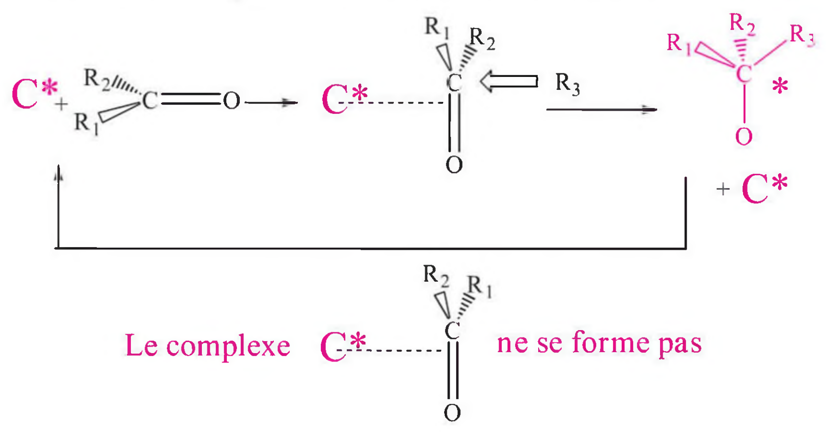
Possibilité de former deux énantiomères


Exercice 4.8

Notion de réaction énantiosélective

Prenons l'exemple d'un processus catalytique, C* étant le catalyseur chiral. Il fixe le substrat prochiral sélectivement. L'addition d'un groupe R se fait alors préférentiellement sur une seule des faces du centre prochiral. On obtient ainsi un seul énantiomère.

Chapitre 8



L'énantiosélectivité provient du fait qu'une fois le substrat prochiral fixé de manière unique, le réactif R_3 ne peut s'additionner que d'une seule façon.

L'excès énantiomérique e.e

Les réactions enzymatiques sont entièrement énantiosélectives (e.e = 100 %). En synthèse, il faut chercher à obtenir le meilleur **excès énantiomérique** possible (e.e appelé aussi **rendement optique**). Il est mesuré par le rapport des concentrations des deux énantiomères :

$$e.e = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]}$$



Les molécules de base en biologie

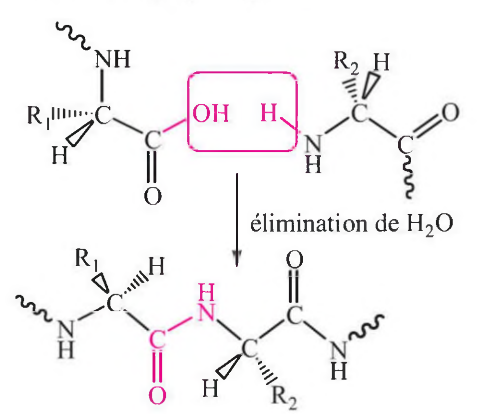
La surprenante variété des substances naturelles repose paradoxalement sur un nombre limité de matériaux de base que l'on retrouve dans tous les règnes de la nature. Par exemple, l'essentiel de la biomasse est constitué à partir de deux formes cycliques du glucose. Les protéines sont formées par les enchaînements d'une douzaine d'acides aminés, eux-mêmes appartenant à une famille de vingt-trois composants. Les bases aminées qui sont utilisées pour bâtir l'ARN et l'ADN sont au nombre de cinq. Nous entamons dans cette fiche un rapide inventaire des briques élémentaires sur lesquelles repose l'ensemble des structures du monde vivant.

1. Les acides aminés

Au total vingt-trois aminoacides sont utilisés par le vivant. Une quinzaine d'entre eux sont les constituants les plus fréquents des protéines. Les liaisons peptidiques sont formées par élimination de H_2O entre deux aminoacides. Ce type de condensation peut aller de quelques unités (oligopeptide), à plusieurs milliers dans certaines protéines. À quelques très rares exceptions près, tous les aminoacides composant la matière vivante ont la configuration L (figure).


Fiche 200

Leurs enchaînements sont également appelés **peptides** ou **polypeptides** selon leurs tailles. Les enzymes sont des polypeptides comportant parfois plusieurs centaines d'acides aminés liés par des liaisons peptidiques.




Fiches 52-53

2. Les hydrates de carbone : sucres et dérivés

Les sucres naturels sont des hydrates de carbone, de formule générale $C_n(H_2O)_n$. Ils sont formés dans les végétaux par la synthèse chlorophyllienne selon le schéma général : $nCO_2 + nH_2O \rightarrow C_n(H_2O)_n + nO_2$. La figure suivante montre des exemples de sucres particulièrement importants. Ils existent sous deux formes :

- Une forme ouverte donnant son nom au composé de base. Elle peut se cycliser aisément en milieu aqueux.
- Des formes cyclisées formées par addition interne. Si le cycle comporte six liaisons, on l'appelle **pyranose**, s'il en comporte cinq, on l'appelle **furanose**, l'un ou l'autre étant précédé par le rappel du nom du sucre ouvert. La figure suivante montre le glucose en projection de Fischer et ses formes cycliques.

Cyclisation

Glucose

α-glucopyranose

β-glucopyranose

3. Les bases puriques et pyrimidiques

Ces bases sont au nombre de cinq. L'adénine, la guanine et la cytosine sont communes à l'ADN et l'ARN, la thymine est présente uniquement dans l'ADN, l'uracile dans l'ARN.

Adénine	Guanine	Cytosine	Thymine (ADN)	Uracile (ARN)
Purines		Pyrimidines		

Les bases de la figure précédente se lient spécifiquement entre elles, par deux liaisons hydrogène pour les couples adénine/thymine (ADN) ou uracile (ARN) et par trois liaisons hydrogène pour le couple guanine/cytosine dans l'ADN et l'ARN (figure suivante).

Adémine Thymine ou Uracile	Guanine Cytosine

Fiche 53



Ce sont des liaisons hydrogène qui assurent la cohésion de l'ADN et de l'ARN.

4. Les acides gras

Les acides gras ont pour formule générale R-COOH où R est une chaîne hydrocarbonée linéaire, allant d'une dizaine à une vingtaine d'atomes de carbone. Ils peuvent comporter une ou plusieurs liaisons doubles, de configuration Z (appelée souvent *cis*). Ils constituent la base de la famille des lipides.


Chapitre 10

Fiche 64
QCM
Exercices
4. La forme des molécules



Les structures des protéines

Les protéines font partie des constituants les plus fréquemment rencontrés dans le monde animal sous forme de polypeptides. Nous les trouvons en particulier sous forme d'enzymes qui catalysent et régulent l'ensemble des processus vitaux.

1. Les structures primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire des protéines

Les protéines sont des édifices à la fois souples et stables. Leurs structures spatiales sont complexes et il est pratique de les rapporter à quatre niveaux distincts.

La structure primaire

Elle consiste à noter la séquence complète des acides aminés constituants liés par des liaisons peptidiques. On utilise des abréviations pour chaque acide aminé. L'énumération commence par la première extrémité NH_2 libre (N-Terminal) et se termine par le dernier groupe COOH libre (C-Terminal). On obtient ainsi une sorte de fil constitué par des lettres disposées à la suite, sans ponctuation, par exemple Ala(nine)-Leu(cine)-etc.

La structure secondaire


Fiches 53 et 66

Localement, la chaîne peptidique forme des ensembles structurés : feuillets β, hélices α, reliés par des parties de la chaîne formant des replis et des coudes.

La structure tertiaire

Elle décrit le repliement dans l'espace de l'ensemble de la protéine pour former une structure unique. Cette structure est souple. Elle peut se déformer faiblement, de manière réversible, pour permettre à l'activité biologique d'avoir lieu. Elle est décrite par des lignes brisées (formes et bifurcations de la chaîne peptidique), des bandes plates (feuillets β) et des bandes plates en forme d'hélice (hélices α). L'ensemble est lié par des liaisons hydrogène, des interactions électrostatiques et les forces de van der Waals à travers l'espace.

La structure quaternaire

Elle apparaît quand plusieurs unités de structure tertiaire sont liées entre elles par des liaisons à travers l'espace (liaisons hydrogène, forces de van der Waals).

Ce cas est illustré par l'hémoglobine qui est constituée par quatre sous-unités de nature très proche, contenant chacune un site actif (atome de fer dans une porphyrine).

2. Le rôle des liaisons hydrogène


Fiches 37, 50-66

Il est primordial. Considérons une liaison R–CO–NH–R'. Le motif CO–NH est plan par suite de la résonance (mésomérie) qui se développe entre les électrons π (figure). Des liaisons hydrogène se forment dans l'espace entre l'hydrogène porté par NH et l'oxygène d'un autre groupe CO situé à une distance et dans une disposition favorables, comme le montre la figure suivante.

Liaisons hydrogène   Attraction de van der Waals

3. Les forces de van der Waals

Les motifs –CO–NH– sont polaires et polarisables : les électrons π sont localement mobiles. Des dipôles sont créés et, d'une partie de la chaîne à une autre, ils se disposent de manière à rendre optimales les attractions et minimiser les répulsions. Les forces de van der Waals se développent entre les parties hydrocarbonées de la chaîne, constituées par les substituants des groupes amides qui lient les aminoacides entre eux (trait ondulé dans la figure précédente).

La conjonction des liaisons hydrogène et des forces de van der Waals, assure la stabilité et permet une relative mobilité des ensembles de grande taille constitués par les polypeptides.

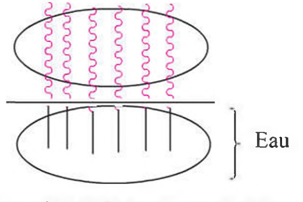
4. La compétition entre liaisons hydrogène et forces de van der Waals

Les acides gras, R–COOH, comportent une longue chaîne hydrocarbonée linéaire (de dix à vingt atomes de carbone). La « tête » –COOH est polaire et hydrosoluble, formant des liaisons hydrogène avec l'eau. La « queue » carbonée est hydrophobe. Les hydrocarbures sont stabilisés par des liaisons de van der Waals, ils sont « lipophiles » (ce sont de bons solvants des graisses). Il en résulte la disposition de la figure suivante.


Chapitre 10


Fiche 178

Queues hydrocarbonées hydrophobes



Têtes COOH hydrosolubles

Au chapitre 10, nous montrons que les acides gras créent en s'associant de nombreuses structures stables : gouttes, micelles, bi-couches, dont les applications sont très nombreuses.



Les peptides : feuillets β, hélices α


Fiche 65

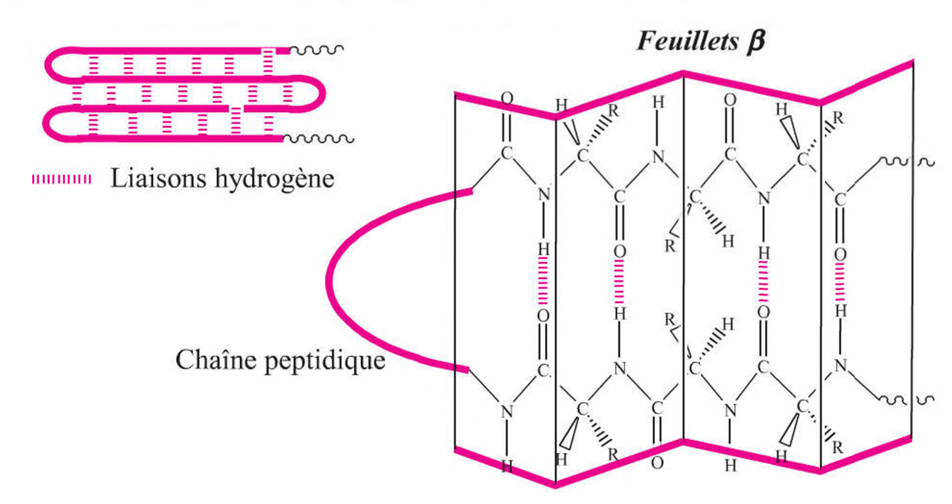
La nature d'une protéine est conditionnée par trois niveaux d'organisation. Un quatrième niveau peut exister, en liant entre elles des parties structurées par des liaisons hydrogène et de van der Waals.

L'enchaînement précis des aminoacides définit la structure primaire. La structure secondaire consiste en l'organisation de formes locales régulières. La structure tertiaire est constituée par le déploiement dans l'espace de l'ensemble de la chaîne. Nous étudions dans cette fiche les grands traits des structures secondaires.

1. Les feuillets β

Ils sont formés par des coudes successifs de la chaîne peptidique formant des brins parallèles liés par des liaisons hydrogène. L'ensemble se présente comme une plaque ondulée dont l'épaisseur est régie par le nombre de brins en interaction. Ces feuillets sont stables. Ils sont reliés entre eux par des parties de la chaîne qui ne sont pas repliées sur elles-mêmes. La figure suivante montre le schéma général de formation d'un feuillet ainsi que le détail des liaisons hydrogène entre deux brins parallèles.


Fiches 52-55

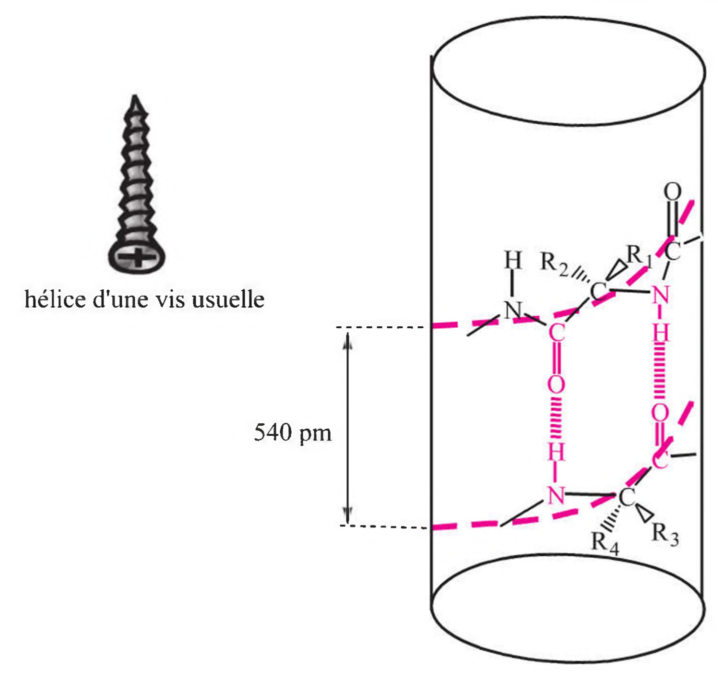


Cette structure secondaire porte le nom de **feuillet β**. Elle est présente dans la plupart des enzymes.

2. Les hélices α

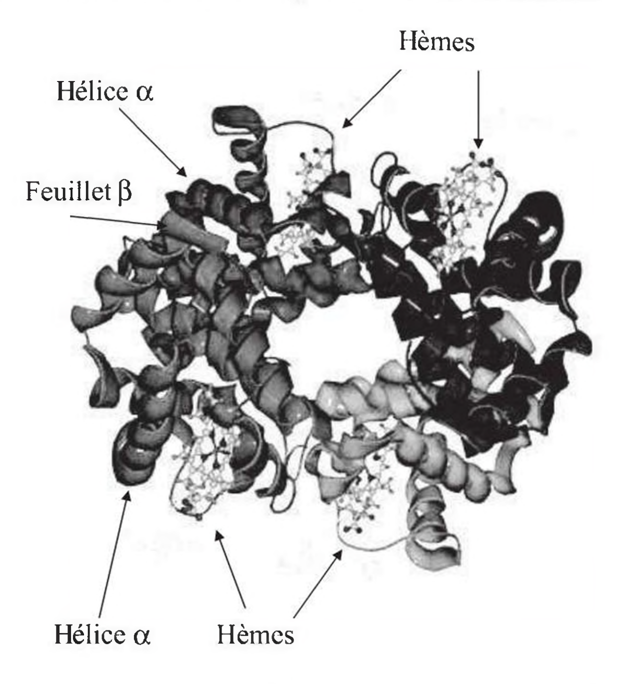
La structure secondaire sous forme d'**hélice α** résulte d'un enroulement régulier de la chaîne peptidique conduisant à une structure périodique. La chaîne est disposée selon un cylindre mettant en regard le groupe NH d'un motif avec un groupe C=O porté par la spire suivante (figure page suivante). La distance entre deux spires, le long d'une génératrice (**période de l'hélice**) est constante, égale à 540 pm. Il faut compter 3,6 unités d'aminoacides pour que les groupes NH et C=O se retrouvent en position favorable pour créer une liaison hydrogène forte.

Dans les enzymes, les hélices α « tournent à droite » comme un tire-bouchon ou un pas de vis usuel. Il existe donc deux niveaux de chiralité : l'hélice α est un motif chiral, constitué par des molécules dont les atomes de carbone tétrasubstitués sont chiraux.



3. La représentation conventionnelle

La figure suivante montre la représentation conventionnelle de l'hémoglobine. On distingue des feuillets β et des hélices α, reliés par des brins de chaîne.



Les groupes **hèmes** sont les sites actifs de l'enzyme. Quatre motifs liés par des liaisons hydrogène et les forces de van der Waals forment la structure quaternaire de l'enzyme.

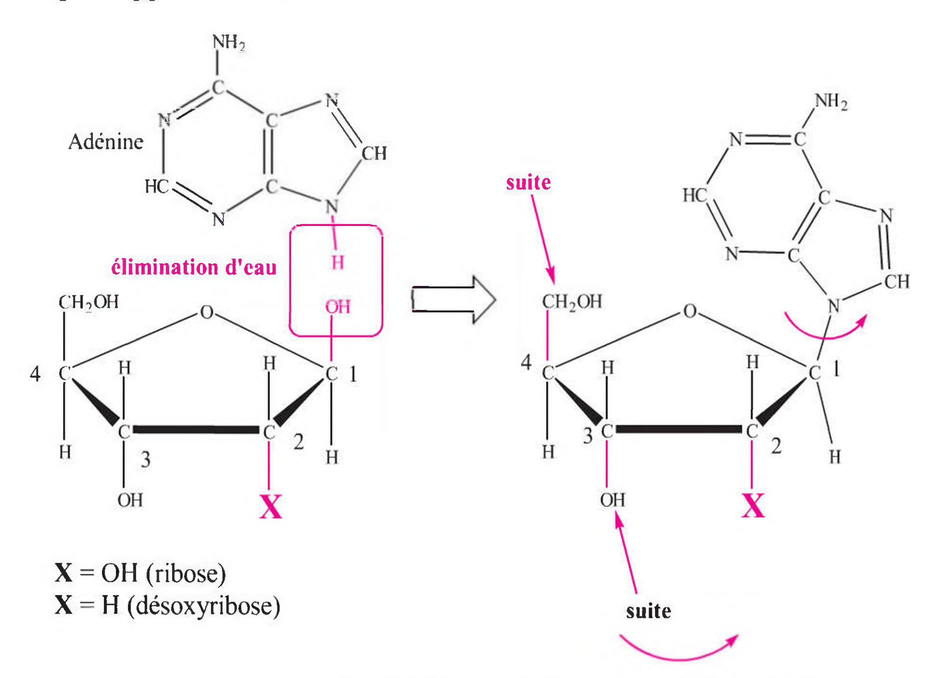


L'ADN et l'ARN

Les doubles hélices de l'ADN et de certaines parties de l'ARN présentent trois niveaux d'organisation. Le premier est caractérisé par les bases greffées sur les cycles pentagonaux. Le deuxième consiste en l'enchaînement de motifs ribose (ADN) ou désoxyribose (ARN), reliés par des ponts phosphates. Le troisième consiste en l'appariement des bases par liaisons hydrogène entre deux brins enroulés l'un en face de l'autre (ADN) ou des repliements de la chaîne de l'ARN sur elle-même.

1. Les liaisons entre cycles pentagonaux et bases

Les cycles pentagonaux de type furanose (ribofuranose ou désoxyribofuranose) servent de point d'attache aux bases puriques et pyrimidiques en position notée 1 (figure). La liaison entre le carbone C_1 et l'azote de la base permet une libre rotation des motifs plans, l'un par rapport à l'autre.



Possibilités de rotation autour de l'axe C–N

Il faut noter que les cycles furanose adoptent une conformation de type enveloppe qui n'est pas rigoureusement plane, ce qui permet à l'ensemble de minimiser les répulsions stériques.

2. La clef de voûte de l'ensemble : l'appariement des bases


Fiche 64

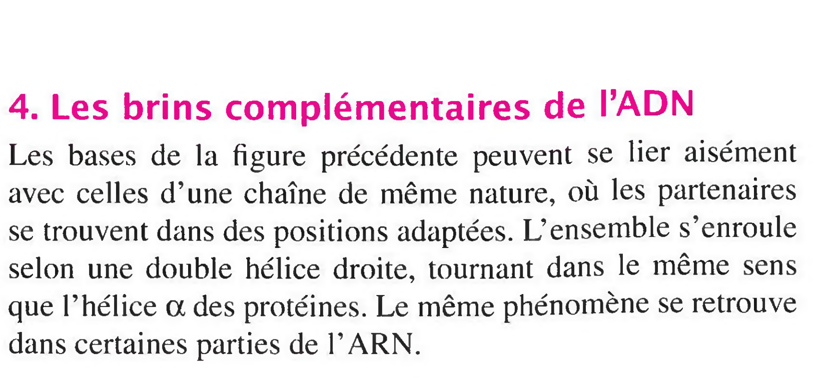
Chaque base d'un des motifs dessinés à droite de la figure précédente peut s'associer à la base complémentaire comme le montre la figure suivante.

Adémine Thymine (ADN) ou Uracile (ARN) Guanine Cytosine

3. La construction d'un brin

Les cycles furanose sont liés entre eux par des ponts de type phosphate, liés entre les centres CH_2OH porté par le carbone noté 4 et le groupe OH porté par le carbone 3 (figure précédente). Ces ponts sont très souples et permettent à l'ensemble d'être mobile et d'adopter une structure stable, minimisant les répulsions.

Guanine
Liaisons hydrogène avec la cytosine
Possibilités de rotation
Liaisons hydrogène avec la guanine
Cytosine



4. Les brins complémentaires de l'ADN

Les bases de la figure précédente peuvent se lier aisément avec celles d'une chaîne de même nature, où les partenaires se trouvent dans des positions adaptées. L'ensemble s'enroule selon une double hélice droite, tournant dans le même sens que l'hélice α des protéines. Le même phénomène se retrouve dans certaines parties de l'ARN.



Les hydrates de carbone

Les hydrates de carbone $C_n(H_2O)_n$, fabriqués par les végétaux par synthèse chlorophyllienne constituent l'essentiel de la biomasse. Ils se comptent en milliards de tonnes. Parmi ceux-ci, deux dérivés du glucose, cellulose et amidon, sont les plus importants.

1. Le glucose et ses formes cycliques

Sous sa forme libre, le D-glucose (forme naturelle) est un sucre comportant six atomes de carbone. Par cyclisation, l'oxygène noté 6 dans la figure suivante se fixe sur le carbone de la fonction aldéhyde pour conduire à un cycle appelé glucopyranose.

Fiche 53

D-Glucose

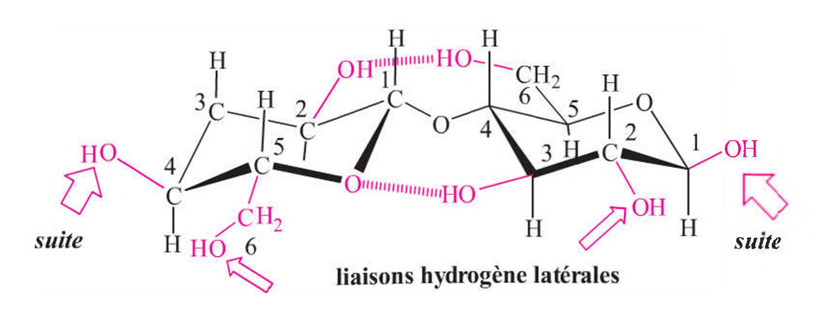
α-Glucopyranose

β-Glucopyranose

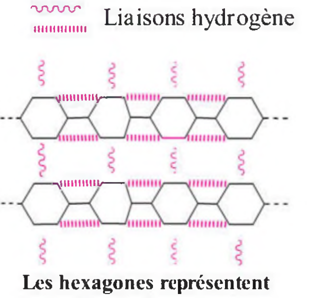
Deux positions relatives des groupes OH situés en positions 1 et 4 sont possibles : par rapport au plan moyen du cycle, ils sont en position *cis* dans la forme α et en position *trans* dans la forme β. Parmi tous les diastéréoisomères possibles, ces deux composés sont à la base de tous les dérivés naturels.

2. La cellulose

C'est un polymère formé par élimination d'eau entre les groupes OH en position 1 et 4 de deux molécules de la forme β (figure suivante).



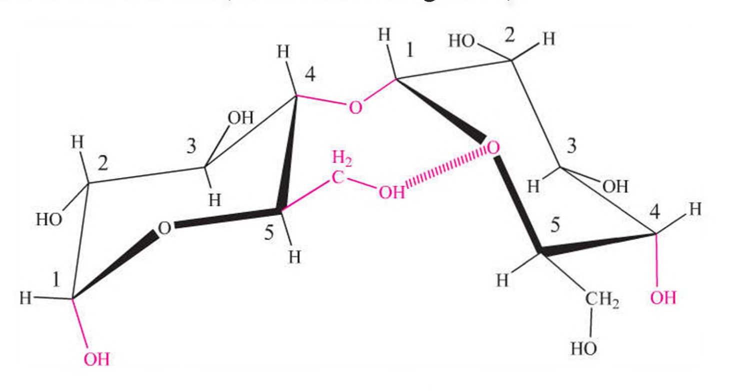
Ce polymère se présente sous comme une chaîne linéaire en moyenne, liée par de solides liaisons hydrogène d'un cycle à l'autre (traits interrompus, figure ci-contre). D'autres liaisons hydrogène sont formées d'une chaîne à l'autre, assurant à l'ensemble à la fois solidité, et souplesse (traits ondulés). D'autres molécules d'eau viennent aussi s'insérer dans les fibres, de manière réversible et sont éliminées lors du séchage. La cellulose est très stable et n'est assimilée que par les bactéries présentes dans les organismes des animaux et des insectes.



Les hexagones représentent les cycles de glucopyranose

3. L'amidon

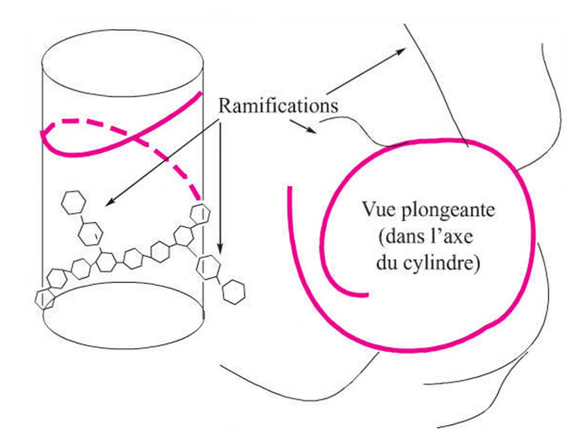
C'est un polymère de la forme α du glucopyranose, formé par élimination d'eau en position 1 et 4 de deux monomères, comme dans la cellulose. La géométrie résultant de la condensation impose à la chaîne une forme enroulée comportant moins de liaisons hydrogène que dans la cellulose (l'amidon est digeste !).



Exercice 4.10



Les hélices d'amidon s'enroulent pour former une structure cylindrique en moyenne, avec de nombreuses bifurcations dues à des ramifications (figure).



Exercice 4.11



Cette structure est moins stable que celle de la cellulose. L'amidon existe sous de nombreuses formes qui constituent la réserve d'énergie de la plupart des êtres vivants. Il est essentiel dans notre vie (alimentation : farines, riz), mais aussi sous forme fermentée (transformé par des levures) dans le pain et les boissons (bière en particulier).
Le vin provient de la fermentation du fructose, un autre hydrate de carbone isomère du glucose.



L'origine du feuillet β et de l'hélice α

Le travail de pionnier de William T. Astbury

Au début des années 1930, W. T. Astbury et ses collègues étudient les spectres de diffraction des RX de la kératine, composant principal de la laine, des cheveux et des poils (« X Rays studies of the structure of hair, wool and related fibres, I- General », *Transactions of the Royal Society*, London, A230, 1931, p. 75-101). Ils observent deux ensembles de taches de diffraction, selon que le fil est au repos ou tendu. Ils donnent le nom d'hélice α pour l'arrangement des fibres au repos et d'hélice β (appelé feuillet β ensuite) à celui des fibres tendues. La périodicité obtenue pour l'hélice α est de 515 pm. Des liaisons hydrogène entre les groupes NH et CO sont clairement suggérées dans les deux formes.

Le Cavendish Laboratory à Cambridge

Dès la fin de la seconde guerre mondiale, les études interrompues reprennent. Une publication importante du laboratoire sur la structure des protéines réunit en 1950 les ténors anglais des rayons X : W. L. Bragg, J. C. Andrew et M. F. Perutz (« Polypeptide chain configurations in crystalline proteins », *Proceedings of the Royal Society*, A203, 1950, p. 321). Sir Henry Bragg (1862-1942) est l'un des pionniers de la science des RX. Son fils, sir William Lawrence, dirige le laboratoire en 1950, tous deux ayant obtenu le prix Nobel en 1915. M. F. Perutz a élucidé la structure de l'hémoglobine, ce qui lui vaut le prix Nobel en 1962.

Linus Carl Pauling (1901–1994)

Pauling, qui a travaillé un temps au Cavendish Laboratory, étudie les propriétés électroniques de la séquence (–CO–NH–) et établit que la résonance est optimale quand les atomes forment un plan. Sur la base de ce critère structural, cinq articles avec Robert B. Corey paraissent en 1951 dans *Proceedings of the National Academy of Science* (États-Unis). Les structures exactes de l'hélice α et des feuillets β y sont décrites avec précision.

Pour ses travaux dans le domaine de la biochimie, L. Pauling obtint le prix Nobel en 1954.

Ses résultats vont inspirer J. D. Watson, M. Wilkins, R. Franklin et F. Crick lors de l'élucidation de la structure de l'ADN, à partir de 1951.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

4.1 La molécule CCl_4 est :

- ❑ **a.** plane
- ❑ **b.** pyramidale à base carrée
- ❑ **c.** tétraédrique

4.2 Dans l'hémoglobine, l'atome central est :

- ❑ **a.** Cu
- ❑ **b.** Fe
- ❑ **c.** Mg

4.3 La molécule CH_2FCl :

- ❑ **a.** n'est pas chirale
- ❑ **b.** comporte deux énantiomères séparés
- ❑ **c.** est sous forme racémique

4.4 La chiralité d'une hélice :

- ❑ **a.** dépend du point de vue de l'observateur
- ❑ **b.** est indépendante du point de vue de l'observateur
- ❑ **c.** est presque toujours lévogyre

4.5 Les acides aminés naturels :

- ❑ **a.** ont la configuration absolue D
- ❑ **b.** ont la configuration absolue L
- ❑ **c.** sont soit D, soit L, en fonction du pH

4.6 Dans les protéines, les hélices α :

- ❑ **a.** sont soit dextrogyres, soit lévogyres
- ❑ **b.** ont la configuration notée « + »
- ❑ **c.** ont la configuration notée « – »

4.7 Dans les polymères du glucose :

- ❑ **a.** la cellulose est moins liée par les liaisons hydrogène que l'amidon
- ❑ **b.** la cellulose est plus liée par les liaisons hydrogène que l'amidon
- ❑ **c.** l'amidon est moins soluble que la cellulose

4.8 Les sucres naturels (oses) :

- ❑ **a.** sont des hydrates de carbone de formule $C_n(H_2O)_n$
- ❑ **b.** sont des protéines comportant beaucoup d'oxygène
- ❑ **c.** ne sont pas chiraux

Réponses

4.1 c. Nous avons quatre liaisons C–Cl, donc quatre paires d'électrons, menant à une géométrie tétraédrique.

4.2 b. L'atome central est Fe, Mg est l'atome central dans la chlorophylle.

4.3 a. Elle possède un plan de symétrie formé par les trois atomes C, H, H.

4.4 b. Ne peut évidemment pas dépendre de la façon dont on la regarde (songez à un vis ou un tire-bouchon).

4.5 b. Cette propriété est très générale et ne souffre que quelques très rares exceptions.

4.6 b. Cette configuration spatiale résulte du fait que tous les composants chiraux ont la même configuration absolue de type L.

4.7 b. La cellulose est plus liée par de liaisons hydrogène que l'amidon, elle n'est pas soluble (songez aux navires en bois).

4.8 a. Ce sont tous des hydrates de carbone, $C_n(H_2O)_n$ formés par photosynthèse dans les végétaux, la plupart sont chiraux.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 477).

4.1 En utilisant la méthode VSEPR, donner la structure spatiale des atomes marqués par un astérisque.

H_2C^*O, N^*H_3, Al^*Cl_3, $CH_3CON^*H_2$, P^*Cl_3, B^*H_3, P^*Cl_5, $C^*(CH_3)_3^+$, $C^*(CH_3)_3^-$, CH_2.

4.2 Considérons le composé chiral donné en encadré.

a) Quelle est la configuration absolue de l'atome de carbone marqué par l'astérisque ?

b) Si nous mettons ce composé dans un milieu ionisant riche en anions chlorure, quelle en sera la conséquence ?

4.3 Donner la configuration absolue des atomes de carbone marqués par un astérisque.

4.4 Les dérivés de la série des « α–α'-binaphtyles », constitués par deux molécules de naphtalène liées en position α, présentent le phénomène d'**atropoisomérie**.

α–α'–binaphtalène

a) Le binaphtyle non substitué présente la particularité suivante : en solution, il cristallise lentement sous deux formes racémiques. Si un germe d'un des énantiomères se forme, il entraîne la cristallisation de l'ensemble dans la même configuration. On appelle ce phénomène **dédoublement spontané**. Expliquer ce phénomène, sachant que ce type de molécule conduit à des empilements de molécules parallèles.

b) Dessiner les deux formes énantiomères et donner le sens de l'hélice (droit ou gauche) qu'il est possible de leur associer.

4.5 La benzophénone $C_6H_5COCH_3$ (1) est réduite en alcoolate par addition d'un nucléophile, l'hydrure H^-, supposé lié à un catalyseur chiral.

a) Ce dernier attaque la face « pro-R », c'est-à-dire celle qui conduit à l'alcoolate de configuration R. Dessiner l'approche de H^- et le composé obtenu.

b) Même question dans le cas où le nucléophile est $CH_3CH_2^-$.

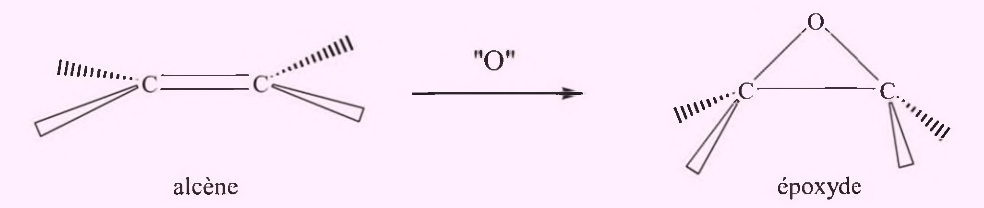
4.6 Pourquoi les aminoacides naturels de la série L des biologistes ont-ils une configuration absolue S quel que soit le groupe hydrocarboné R attaché au carbone chiral ? Le montrer à partir de la filiation en partant de la configuration absolue L du glycéraldéhyde.

4.7 Il est pratique de désigner les hélices et toute symétrie du même type, par analogie avec une vis ou un tire-bouchon selon : hélice droite (+) ou gauche (–). Cela revient à dire que pour enfoncer la vis ayant la même structure spatiale que le composé examiné, il faut tourner le poignet vers la droite (+) ou vers la gauche (–). Dire à quel type d'hélice se rattachent les deux composés suivants en examinant dans quel sens il faut amener les substituants l'un sur l'autre.

Diméthylallène

Composé du type spirane

4.8 La réaction d'époxydation d'un alcène procède selon l'addition formelle synchrone de O à la double liaison selon :



alcène époxyde

Expliquer la nature et la configuration des produits obtenus à partir d'un alcène prochiral et d'un réactif d'époxydation chiral. Combien de centre chiraux peuvent être ainsi formés au cours d'une seule réaction énantiosélective ?

4.9 Hydrates de carbone. Équilibrer les réactions de combustion totale suivantes :

a) $[C(H_2O)]_n + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$.

b) $C_nH_{2n+2} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$

4.10 Les cycloalcanes à six atomes de carbone (cyclohexane et dérivés) sont en équilibre conformationnel entre deux formes chaises stables. Au cours de l'échange conformationnel, les substituants équatoriaux et axiaux s'échangent. Si un substituant est présent, la conformation pour laquelle il est en position équatoriale est privilégiée (figure).

axial

6 5 4 3 2 1 équatorial

axial

5 6 1 équatorial 4 3 2

H H_2 C C R H_2 C H_2 H_2C C H_2 équatorial

H_2C C H_2 C H_2 C H C H_3 C R axial

plus stable moins stable

Que deviendrait le α–glucopyranose au cours de cet échange conformationnel ? Cet équilibre est-il envisageable sur le plan thermodynamique ?

4.11 Proposer un arrangement spatial du D-Glucose menant par cyclisation à la structure α et/ou β-glucopyranose. On partira du principe que l'état de transition de la cyclisation est très proche de la structure du composé cyclisé.

Chapitre 5
Thermodynamique



Objectifs

La thermodynamique constitue une des bases de la science moderne. Elle se consacre à l'étude de l'énergie d'un système, sous toutes les formes que celle-ci peut adopter, et à ses variations lorsque le système évolue (fiches 69 à 74). Elle peut ainsi prévoir si une évolution est possible et, dans ce cas, à quels échanges d'énergie l'évolution conduit. Ainsi, elle permet d'accéder à la quantité de chaleur qu'une réaction chimique dégage ou absorbe lorsqu'elle se produit. La thermodynamique s'est construite sur des principes dont les conséquences ont toujours été vérifiées. Elle a introduit des fonctions thermodynamiques fondamentales, les fonctions d'état.

Le premier principe de la thermodynamique (fiches 75 à 84) stipule que lors d'échanges entre le système et le milieu extérieur, l'énergie est globalement conservée. On définit ainsi l'énergie interne du système dont, au cours de l'évolution, seules les variations peuvent être connues. Ces variations sont la somme de la chaleur et du travail échangés. L'intérêt des transformations d'un système sous une pression constante conduit à introduire une fonction d'état nouvelle, l'enthalpie. Ces notions sont appliquées aux réactions chimiques.

Le second principe (fiches 85 à 93) introduit une nouvelle fonction d'état, l'entropie, qui peut être directement reliée, soit à l'état de désordre du système, soit à la chaleur échangée. L'entropie étant nulle à 0 K, elle peut être connue de manière absolue. Deux nouvelles fonctions d'état incluant l'entropie et les énergies libres de Helmholtz et de Gibbs sont introduites. Il devient alors possible de prévoir le caractère spontané d'une réaction chimique. Néanmoins, la thermodynamique ne dit rien sur la cinétique de l'évolution du système.

Les bonus web sur www.chimie-generale.net

Testez vos connaissances sur ce chapitre avec le quiz en ligne corrigé et commenté !



Le système thermodynamique

La thermodynamique, du grec *thermos* (chaud) et *dunamikos* (puissant), est la science qui étudie l'énergie, les formes sous lesquelles elle se manifeste et ses transformations. Ainsi, elle est indispensable dans la plupart des domaines scientifiques.

On peut en faire remonter l'origine aux considérations sur la machine à vapeur, moteur thermique à combustion externe, dont les évolutions les plus remarquables datent de la fin du XVIII[e] siècle (Sadi Carnot). Une chaudière émet de la vapeur d'eau dont l'énergie thermique est convertie en énergie mécanique. Ainsi, la machine à vapeur est capable de délivrer un travail (locomotive à vapeur). Ceci se réalise par le passage d'un mouvement désordonné des molécules de gaz (vapeur d'eau), avec une vitesse moyenne d'autant plus grande que la température de la vapeur est élevée (chaleur), à un mouvement coopératif dans une direction particulière, celle du déplacement d'un piston (travail).

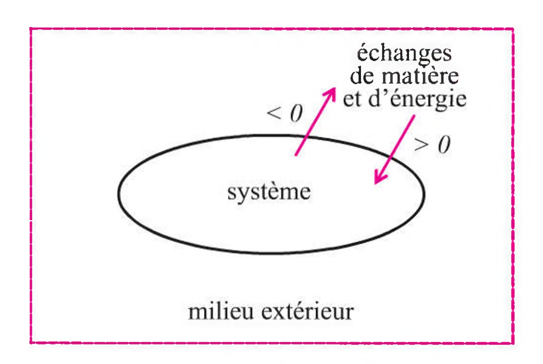
En chimie, science de la transformation de la matière, la thermodynamique permet de prévoir les évolutions et de faire les bilans énergétiques des réactions chimiques. Ainsi, la thermochimie est l'étude du transfert de l'énergie sous la forme de chaleur au cours d'une réaction.

L'aspect développé ici, essentiellement macroscopique, s'attache à une approche globale des phénomènes et se fonde sur les principes de la thermodynamique (approche axiomatique et empirique). La thermodynamique statistique permet d'aborder l'aspect microscopique et sera seulement évoquée.


Fiche 85

1. Définition et conventions

Le domaine d'étude, formé de matière, constitue le système. Il est limité dans l'espace. Tout le reste de l'univers représente le milieu extérieur.



Le système possède une certaine quantité d'énergie, son énergie interne. Selon la nature des transferts (échanges) possibles entre le système et le milieu extérieur, on distingue :

- un système **ouvert** qui échange de l'énergie (sous forme de chaleur q et/ou de travail w) et de la matière avec le milieu extérieur ;
- un système **fermé** qui échange uniquement de l'énergie (q et/ou w) ;
- un système **isolé** pour lequel il n'y a aucun échange.

Par convention, l'énergie reçue par le système est comptée positivement, l'énergie cédée par le système est comptée négativement.

La matière se distingue selon trois états physiques : solide, liquide et gazeux. Une phase constitue un milieu identique en chacun de ses points.

Ainsi, un système est dit :

- **homogène** quand il est constitué d'une seule phase, comme un mélange de gaz ;
- **hétérogène** lorsqu'il est constitué de plusieurs phases, comme un mélange de liquides non miscibles.

2. État d'un système, variables d'état

L'état d'un système est défini par les valeurs prises par un ensemble de grandeurs macroscopiques qui le caractérisent. Ces grandeurs sont appelées les variables d'état du système. Ce sont, par exemple, la température T, la pression p, le volume V, le nombre de moles de chacune des espèces présentes dans le système.

Ces variables d'état ne sont pas nécessairement indépendantes et les relations entre elles sont appelées des **équations d'état**.

L'état d'équilibre du système est un état pour lequel les variables d'état restent constantes. Il n'y a alors aucun échange d'énergie ou de matière avec l'extérieur. Le système n'évolue pas au cours du temps, sa température reste constante. Lorsque nous agissons sur le système pour le faire évoluer, le passage d'un état d'équilibre à un autre est un déplacement de l'équilibre.



Afin d'avoir une référence, on considère l'état standard du corps pur (exprimé par une formule chimique unique) dans les conditions suivantes : l'état physique le plus stable (solide, liquide ou gaz) sous une pression de 1 atmosphère, c'est-à-dire de 1 bar (1 atm = 1 bar = $1{,}013 \times 10^5$ Pa = 760 mmHg), à une température donnée.



Les variables et fonctions d'état

Quand un système évolue entre deux états, les valeurs prises par des variables d'état vont changer. Nous allons distinguer celles dont les variations ne dépendent que des états initial et final, quel que soit le chemin suivi et celles dont les variations dépendent du chemin suivi par le système lors de son évolution.

1. Variables d'état

Les variables d'état caractérisent le système et sont de deux natures :

- les variables d'état **extensives** sont proportionnelles à la quantité de matière (la masse, le volume, l'énergie…). Elles sont **additives** ;
- les variables d'état **intensives** sont indépendantes de la quantité de matière (la pression, la température). Elles sont **non additives** et sont définies en chaque point du système.

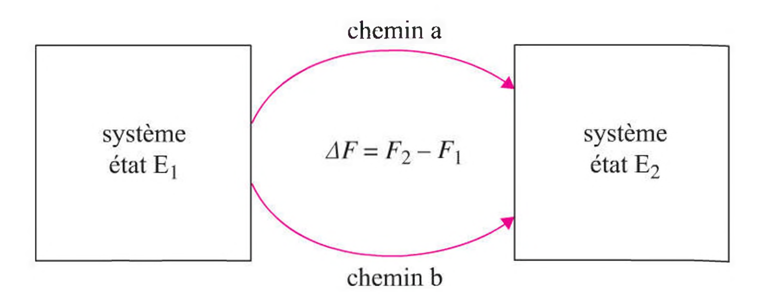

Fiche 69

2. Fonctions d'état

Une fonction d'état F, définie par un ensemble de variables d'état, ne dépend que de l'état du système et non de la manière dont il a été atteint. En conséquence, sa variation au cours d'une transformation entre un état initial E_1 et un état final E_2, ne dépend pas du chemin suivi, mais uniquement des états initial E_1 et final E_2.

Nous notons ΔF l'évolution totale de la fonction d'état F et sa variation pour une transformation infinitésimale (états initial et final très proches) est notée dF. En intégrant sur un chemin (quelconque) de transformation, il vient (figure suivante) :

$$\Delta F = \int_1^2 \mathrm{d}F = F_2 - F_1$$



Évolution d'un système entre deux états par deux chemins de transformation différents, pour une fonction d'état

Lorsque la transformation ramène le système dans l'état initial, il vient : $\Delta F = 0$.

Nous sommes en présence d'une différentielle totale exacte car dF, grandeur infinitésimale, donne par intégration un résultat ne dépendant que des états initial et final. C'est le cas pour l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie.

Une différentielle totale exacte, dépendant de variables x_1, x_2..., conduit à :

$$dF(x_1, x_2...) = \left(\frac{\partial F}{\partial x_1}\right)_{x_2, x_3...} dx_1 + \left(\frac{\partial F}{\partial x_2}\right)_{x_1, x_3...} dx_2 + ...$$

avec la propriété suivante $\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial F}{\partial x_j}\right) = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\partial F}{\partial x_i}\right)$

3. Variables qui ne sont pas fonctions d'état

Une variable *F'* n'est pas une fonction d'état quand son évolution entre deux états dépend du chemin suivi (travail *w*, chaleur *q*). Sa variation au cours d'une transformation infinitésimale est notée $\delta F'$. C'est une différentielle totale non exacte. L'intégration de la grandeur infinitésimale $\delta F'$ (notée avec δ et non d) entre deux états 1 et 2 dépend certes des états initial et final, mais aussi du chemin suivi qui doit être signalé (on parle de fonctionnelle de trajet, figure suivante).

$$[F']_{\text{trajet a}} = \left[\int_{E_1}^{E_2} \delta F'\right]_{\text{trajet a}}$$

$$[F']_{\text{trajet b}} = \left[\int_{E_1}^{E_2} \delta F'\right]_{\text{trajet b}}$$

Évolution d'un système entre deux états par deux chemins de transformation différents pour une variable qui n'est pas fonction d'état

En conséquence $[F']_{\text{trajet a}}$ et $[F']_{\text{trajet b}}$ peuvent être différents.

Nous obtenons la valeur de son évolution par (le résultat du calcul est simplement noté *F'* en omettant Δ qui se rapporte aux fonctions d'état) :

$$F' = \int_{1,trajet}^{2} \delta F'$$



Les transformations

Une transformation consiste en l'évolution d'un système par la modification d'au moins une variable d'état. Le système passe d'un état initial à un état final. Différents types de transformation sont reconnus selon l'évolution des variables d'état température, pression et volume et selon l'échange de chaleur :

- une transformation **isotherme** se fait à température constante ;
- une transformation **isobare** se fait à pression constante ;
- une transformation **isochore** se fait à volume constant ;
- une transformation est dite **adiabatique** quand elle se fait sans échange de chaleur avec le milieu extérieur.

La transformation peut être :

- **Réversible** : le système est à l'équilibre à chaque étape de son évolution. Un changement infinitésimal pertinent d'une variable suffit pour inverser le sens de la transformation. Lors de la transformation inverse, le système repasse par les mêmes états intermédiaires. C'est un cas idéal qui ne peut être qu'approché, car il suppose une évolution infiniment lente (évolution quasi statique).
- **Irréversible** : transformation spontanée qui ne peut être arrêtée ou inversée. C'est en fait le cas des transformations réelles du point de vue thermodynamique. Notons qu'une telle transformation, une fois réalisée, peut être renversable en changeant les conditions expérimentales mais alors, le retour à l'état initial se fait par des états intermédiaires différents de ceux visités lors de la transformation directe.

1. Changement d'état physique

Les transformations entre les trois états physiques de la matière sont appelées :

Fusion	solide → liquide	**Solidification**	liquide → solide
Vaporisation	liquide → gaz	**Liquéfaction**	gaz → liquide
Sublimation	solide → gaz	**Condensation**	gaz → solide

La chaleur échangée avec le milieu extérieur lors de ces transformations de phase est appelée **chaleur latente de transformation** (L).

2. Réaction chimique

Lors de cette transformation, les constituants initiaux, les réactifs (A et B) se transforment en produits finaux, les produits (C et D). Une équation bilan de la réaction chimique exprime la conservation globale de la matière et s'écrit :

$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

soit réactifs → produits

Les coefficients a, b, c, et d sont appelés **coefficients stœchiométriques**. Pour une transformation complète, si la réaction se fait avec des proportions de réactifs différentes de celles de la stœchiométrie, alors tous les réactifs ne seront pas consommés, un réactif appelé **réactif limitant** est totalement consommé contrairement aux **réactifs en excès**. Pour la précision de l'information, on ajoute pour chaque réactif la nature physique de la phase selon laquelle il intervient (solide, liquide ou gazeux), dans les conditions de la réaction.

En termes de masse, la réaction stœchiométrique conduit à

$$a \cdot m(\mathrm{A}) + b \cdot m(\mathrm{B}) = c \cdot m(\mathrm{C}) + d \cdot m(\mathrm{D})$$

où $m(\mathrm{X})$ représente la masse molaire du constituant X.

Si, alors que la réaction n'est pas achevée, nous notons Δn_{A} la variation de moles de A consommées et de façon similaire pour les autres constituants, nous avons les relations :

$$-\frac{\Delta n_A}{a} = -\frac{\Delta n_B}{b} = \frac{\Delta n_C}{c} = \frac{\Delta n_D}{d}$$

(notons le signe – pour les réactifs qui disparaissent et le signe + pour les produits qui apparaissent) et ce rapport est appelé **taux d'avancement de la réaction $\Delta\xi$**.

Le taux d'avancement de la réaction vaut 0 au temps initial et 1 lorsque la réaction est totale et que tous les réactifs ont été consommés (pour des proportions stœchiométriques).

3. Caractérisation des constituants du système

À partir d'une grandeur extensive, le nombre de moles ou la masse de chaque constituant, on peut définir une grandeur molaire qui est alors une grandeur intensive car se rapportant à une mole. Ainsi, $X_{\mathrm{m}} = X/n$, où n est le nombre total de moles et X la grandeur extensive, est la grandeur molaire.

Nous pouvons définir :

- la **fraction molaire** : $x_i = \dfrac{n_i}{\sum_j n_j}$ avec $\sum_i x_i = 1$;
- la **fraction massique** : $w_i = \dfrac{m_i}{\sum_j m_j}$ avec $\sum_i w_i = 1$;
- la **concentration molaire** dans une phase de volume V : $c_i = \dfrac{n_i}{V}$.



Les gaz parfaits

Un gaz parfait est un gaz constitué de particules (atomes, molécules) considérées comme ponctuelles, sans interaction entre elles mais subissant, lors de l'agitation thermique, des collisions élastiques (sans transfert d'énergie) entre elles et contre les parois du récipient. Ce sont les chocs des particules contre les parois qui sont responsables de la pression exercée par le gaz. Cette pression augmente quand la fréquence des chocs s'élève, ce qui s'obtient par élévation de la température ou par diminution du volume disponible.

Ces particules qui occupent tout le volume disponible sont donc animées d'un mouvement aléatoire, l'agitation thermique. La vitesse moyenne des particules et l'agitation thermique croissent avec la température.

Le système (le gaz parfait) est caractérisé par les variables d'état suivantes : le volume V en mètres cubes, la pression p (c'est une force divisée par la surface sur laquelle elle s'exerce) en pascal (Pa, $1 \text{Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$), la température T en kelvin (K) et n, le nombre de moles de gaz.

Ces variables ne sont pas indépendantes, elles sont reliées par une équation d'état (trois variables étant choisies, la quatrième s'impose).

Le gaz parfait vérifie un certain nombre de lois (valables pour des pressions relativement faibles, cela incluant la pression atmosphérique).

• **Loi d'Avogadro** À température et pression constantes, le nombre n de moles de gaz contenues dans un volume V est le même quelle que soit la nature du gaz. On définit ainsi le volume molaire à 20 °C et sous la pression atmosphérique $p = 1$ atm :

$$V_m = \frac{V}{n} = 22{,}4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = 22{,}4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

• **Loi de Boyle-Mariotte ou de compressibilité isotherme** Pour un nombre de moles n et une température T constants, le produit pV reste constant.

• **Loi de Charles ou de dilatation isobare** Pour un nombre de moles n et une pression p constants, le quotient V/T est constant.

Les gaz réels s'écartent des gaz parfaits quand la pression est forte ou quand la température est basse à cause de l'existence d'interactions entre molécules gazeuses.

L'état liquide a des ressemblances avec l'état gazeux, mais c'est une phase condensée et les distances moyennes entre particules sont beaucoup plus faibles.

1. L'équation d'état des gaz parfaits

À partir des lois précédentes, nous pouvons écrire l'équation d'état des gaz parfaits (p est en Pa, V en m^3, n en mol et T en K) :

$$pV = n\mathrm{R}T$$

R est appelée **constante des gaz parfaits** R = 8,314 J · mol^{-1} · K^{-1}.

Ainsi, pour un système fermé à température constante, $p = f(V)$ conduit à des hyperboles ; à pression constante, $T = f(V)$ est représentée par des droites et, à volume constant, $p = f(T)$ est aussi représentée par des droites.

2. La pression partielle

Dans un mélange de gaz comprenant n moles au total, chacun d'eux est caractérisé par sa fraction molaire. Pour le gaz i, comprenant n_i moles, la fraction molaire χ_i est donnée par :

$$\chi_i = \frac{n_i}{\sum_j n_j} = \frac{n_i}{n}$$


Fiche 71

La pression partielle p_i d'un gaz i dans un mélange est la pression qu'exercerait ce gaz s'il occupait seul le volume du récipient. Cette pression partielle d'un gaz est proportionnelle à sa fraction molaire :

$$p_i = \chi_i p_{tot} \quad \text{et} \quad p_i V = n_i \mathrm{R}T$$

Une conséquence est que la pression totale est égale à la somme des pressions partielle :

$$p_{tot} = \sum_i p_i \quad \text{(loi de Dalton)}$$



La **force** est le produit d'une masse par le taux de variation de sa vitesse, l'unité est le newton N, 1 N = 1 kg · m · s^{-2}. Rappelons que la force exercée par une masse de 1 kg sous l'action de la pesanteur est de 9,807 N.
La **contrainte** est le quotient de la force par la surface sur laquelle elle s'exerce. L'unité est le pascal, 1 Pa = 1 N · m^{-2} = 1 kg · m^{-1} · s^{-2}. La pression est une contrainte et s'exprime dans cette unité.
L'énergie est égale au travail de la force, c'est le produit de la force par la distance sur laquelle elle s'exerce ($F \cdot dl$). L'unité est le joule, 1 J = 1 N · m = 1 kg · m^2 · s^{-2}.

fiche 73 La chaleur

La chaleur est une des manifestations de l'énergie. L'unité de chaleur est le joule (J). Elle est reliée par nature à la notion de désordre.

1. Chaleur et désordre

Quand un système est en contact avec un milieu extérieur de température plus élevée, il reçoit de la chaleur, ce qui augmente son énergie interne. Ce transfert est facilement vérifiable en saisissant avec la main un objet porté à haute température. Au contact d'un milieu extérieur de plus basse température, le système abaisse son énergie interne en lui transférant de la chaleur. Après un certain temps, le système et le milieu extérieur atteignent la même température. Deux corps en équilibre thermique sont à la même température.

À une température donnée non nulle, en kelvin (K), les espèces composant le système (atomes, molécules) ne sont pas immobiles, mais elles subissent des mouvements aléatoires, c'est l'agitation thermique. Cette notion est intimement liée à celle du désordre. Plus l'agitation thermique est importante, plus le système est désordonné (il faut associer pour chaque particule sa position et sa vitesse). Ce qui est simple à imaginer pour un gaz l'est aussi pour un cristal où l'agitation thermique conduit à des mouvements aléatoires des atomes, mais autour d'une position moyenne, le site atomique dans le cristal.

La température est la conséquence macroscopique de cette agitation des espèces. Quand la température s'élève, le système reçoit de la chaleur et l'agitation augmente. Le désordre du système s'accentue. En revanche, l'agitation des espèces du milieu extérieur décroît car sa température s'est abaissée puisqu'il a transmis de la chaleur au système. Quand la température du système s'abaisse, il cède de la chaleur et l'agitation donc le désordre diminuent ; en revanche, les espèces du milieu extérieur, qui a récupéré de la chaleur du système, accroissent leur agitation.

Retenons bien cette idée importante : *le lien entre la chaleur et le désordre*. Notons enfin que la même élévation de température introduira d'autant plus de désordre que le système sera à plus basse température initialement.

2. Capacité calorifique

La question naturelle qui se pose alors est la suivante : si le système est constitué par un corps i (simple ou composé), quelle quantité de chaleur est à fournir (ou à récupérer) pour provoquer une élévation (ou une diminution) de température ΔT par unité de masse ou par mole ? Cela requiert l'introduction d'une grandeur caractéristique du corps considéré.

Le corps i est caractérisé par une grandeur C_i, sa capacité calorifique. Elle est donnée pour la masse en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ou par mole, en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Ainsi, si le corps i de masse m_i subit une variation de température ΔT, un échange de chaleur q_i se produit :

$$q_i = m_i C_i \Delta T$$

S'il faut tenir compte d'une variation de la chaleur spécifique avec la température, l'expression précédente est remplacée par une intégrale :

$$q_i = m_i \int_{T_1}^{T_1+\Delta T} C_i(T)\,\mathrm{d}T$$

La capacité calorifique de l'eau vaut 4 186 J · kg^{-1} · K^{-1} (soit 4,186 kJ · kg^{-1} · K^{-1}).

Si le système est chauffé, la chaleur est fournie par le milieu extérieur et q_i est positif ; s'il est refroidi, q_i est négatif.

Un apport de chaleur élève la température du système, mais il peut aussi favoriser une transformation (par exemple, une fusion) à laquelle est associé un échange de chaleur caractéristique de la transformation (L, chaleur latente de transformation). C'est la quantité de chaleur à fournir (ou à récupérer) pour permettre la transformation. Pendant tout le temps de la transformation, la température du milieu reste constante dans le cas d'un corps pur.

La mesure d'une quantité de chaleur se réalise avec un calorimètre. Il est dit **adiabatique** quand il n'échange aucune chaleur avec le milieu extérieur, la température restant constante avec le temps quand rien ne se produit. Lors d'une transformation, le changement de température du calorimètre est lié à la chaleur de transformation. Connaissant la capacité calorifique du calorimètre (mesurée par étalonnage) et le changement de température, on peut en déduire la chaleur latente de transformation. De même, à partir de la chaleur fournie (récupérée) et du changement de température qui en résulte, il est aisé d'en déduire la capacité calorifique d'un composé ou d'un corps simple en tenant compte de la quantité de matière concernée.

Exemple

Si deux corps de masses m_1 de capacité calorifique C_1 (par unité de masse), m_2 de capacité calorifique C_2, à des températures respectivement T_1 et T_2, sont mis au contact l'un de l'autre, ils atteignent la même température T_f au bout d'un certain temps par transfert de chaleur depuis le corps le plus chaud (prenons $T_1 > T_2$). Nous pouvons déterminer la température finale à partir de : $m_1C_1(T_1 - T_f) = m_2C_2(T_f - T_2)$.



Le travail et la pression

Le travail est une des manifestations de l'énergie. On augmente l'énergie d'un système en lui transférant du travail. En retour, le système pourra abaisser son énergie en fournissant du travail. Une différence importante est à noter entre les deux manifestations de l'énergie que sont la chaleur et le travail. La chaleur est reliée au mouvement désordonné des espèces chimiques du système. C'est pour cette raison que la chaleur est associée à la notion de désordre. Dans le cas d'un transfert de travail, le mouvement des espèces est nécessairement organisé. Ainsi, la détente d'un gaz comprimé s'effectue par un mouvement coopératif d'espèces qui vont agir sur le piston (par des chocs) et dont le mouvement ou une composante du mouvement va nécessairement dans le sens du déplacement du piston. Le travail est donc associé à la notion d'ordre.

1. Introduction

Le travail d'une force $\boldsymbol{F}$ (le caractère gras signifie que c'est une grandeur vectorielle, avec le module du vecteur qui représente l'amplitude de la force et la direction du vecteur qui indique la direction d'application de la force) noté w et exprimé en joules, est l'énergie fournie ou absorbée par cette force lorsque son point d'application se déplace d'une distance $\boldsymbol{l}$:

$$w = \boldsymbol{Fl} \text{ (joule = N} \cdot \text{m)}$$

Avec $\boldsymbol{Fl} = Fl\cos(\boldsymbol{F},\boldsymbol{l})$, le produit scalaire des vecteurs force et déplacement car seule la composante de la force parallèle au déplacement est responsable du travail.

Une masse m soumise à une force $\boldsymbol{F}$ subit une accélération γ, et nous avons $\boldsymbol{F} = m\gamma$. Pour un déplacement élémentaire $\mathrm{d}\boldsymbol{l}$, la force fournit un travail :

$$\delta w = \boldsymbol{F}\mathbf{d}\boldsymbol{l} = m\left(\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t}\right)v\,\mathrm{d}t = \mathrm{d}\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = \mathrm{d}\text{ (énergie cinétique)}$$

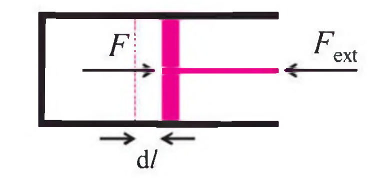
où v est la vitesse avec $\gamma = \mathrm{d}v/\mathrm{d}t$.

Ainsi, le travail dû à l'action de la force s'exprime par l'énergie cinétique.

Le système va fournir un travail lorsqu'il effectue un déplacement contre une force opposée (détente d'un gaz qui soulève un piston). En conséquence, l'énergie interne du système diminue. Quand on comprime un gaz constituant le système, en exerçant une force, on augmente l'énergie du système et donc son aptitude à produire un travail ultérieurement lors de la détente. Notons que lors de la compression du gaz par le piston et du transfert de travail qui en résulte, des molécules du gaz, précédemment animées d'un mouvement aléatoire sont amenées à se déplacer dans la direction de déplacement du piston, donc c'est un effet d'ordre. L'ordre apporté va ultérieurement se dégrader par agitation thermique à cause des chocs entre particules. Une pompe à vélo s'échauffe.

2. Expression du travail contre les forces de pression

Rappelons que la pression est donnée par le rapport de la force sur l'aire de la surface sur laquelle elle s'exerce. Un piston de surface S maintient un gaz dans un cylindre de volume V. À l'équilibre, le gaz exerce une pression p donc une force $F = pS$ sur le piston, conséquence des collisions des particules sur le piston, qui équilibre les forces extérieures F_{ext}, dues par exemple à la pression atmosphérique et, éventuellement, au poids du piston.



Déplacement d'un piston sous l'action d'une force

Lorsqu'on exerce une force extérieure sur le piston, celui-ci se déplace de dl. Le travail échangé est de la forme :

$$|\delta w| = |F\mathrm{d}l| = |pS\mathrm{d}l| = |p\mathrm{d}V|$$

en joule avec p en Pa et dV en m^3

Il y a donc échange de travail entre le système et le milieu extérieur si le volume du système varie (négligeable pour les solides et les liquides que l'on suppose incompressibles).

Cas d'une détente

Le volume V augmente, donc dV est positif. Le système délivre de l'énergie mécanique car il agit contre les forces de pression p_{ext}. Il y a fourniture de travail par le système (< 0) $\delta w = - p_{ext}\mathrm{d}V$.

Ainsi, dans le cas d'une réaction chimique expérimentale qui engendre des gaz dans les produits (ou pour laquelle il existe une augmentation du nombre de moles gazeuses lors de la réaction), il faut tenir compte d'un travail d'expansion qui s'exerce contre la pression atmosphérique lorsque la transformation s'effectue à l'air libre. Finalement, le travail total pour passer du volume V_1 au volume V_2 est donné par :

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext}\mathrm{d}V$$

L'équation d'état des gaz parfaits peut être utilisée pour caractériser le gaz.

Cas d'une compression

Le volume V diminue, donc dV est négatif. Le système reçoit de l'énergie mécanique, du travail (appelé aussi de compression) et l'énergie interne croît (quantité positive) $\delta w = - p_{ext}\mathrm{d}V$.

Notons que d'autres formes de travail (δw_a, travail additionnel) sont aussi rencontrées, comme le travail électrique ($U_e\mathrm{d}q$, avec U_e le potentiel électrique et dq la variation de charge).



Le premier principe, l'énergie interne

Un système possède une certaine énergie, l'énergie interne qui est la somme de toutes les contributions d'énergies cinétique et potentielle associées aux particules qui le compose. Le premier principe de la thermodynamique est un principe de conservation de cette énergie. Il ne faut jamais oublier que si notre objet d'intérêt est le système thermodynamique, celui-ci interagit avec le milieu extérieur. Le principe de conservation de l'énergie s'applique à l'ensemble système et milieu extérieur. La thermodynamique est fondée sur des principes. S'ils ne peuvent être démontrés, ils sont vérifiés dans toutes leurs conséquences.

1. Le premier principe

Le premier principe de la thermodynamique stipule que lors de toute transformation, il y a conservation de l'énergie. Elle ne peut donc être créée ou détruite, c'est une grandeur conservative. Toute l'énergie, quelle que soit sa forme, perdue (gagnée) par le système est récupérée (fournie) par le milieu extérieur. Il en résulte que l'énergie interne d'un système isolé reste constante.

C'est aussi une grandeur extensive ; l'énergie interne d'un système est la somme des énergies internes des sous-systèmes qui le composent.

2. Énergie interne

L'énergie interne d'un système est une fonction d'état qui ne dépend que de l'état du système et non de la manière dont cet état a été atteint. Elle est la somme de toutes les énergies des particules de matière contenues dans le système : l'énergie cinétique microscopique des particules qui composent le système et subissent l'agitation thermique et l'énergie potentielle des interactions microscopiques inter et intramoléculaires. Elle s'exprime en joules J ($1\ \text{eV} = 0{,}16 \times 10^{-18}$ J).

L'énergie totale du système est égale à la somme de l'énergie interne avec l'énergie cinétique macroscopique (translation et rotation) et avec l'énergie potentielle associée aux champs de force extérieurs auquel le système est soumis (gravitation, champ électrique, champ magnétique). Pour un système immobile non soumis à des champs de force, l'énergie totale se confond avec l'énergie interne.

À la suite d'échanges avec le milieu extérieur ou d'une évolution interne du système, son énergie interne va varier. On ne peut accéder à la valeur instantanée de l'énergie interne U, mais seulement à sa variation ΔU. U est une fonction d'état extensive et, entre deux états E_1 et E_2, la variation d'énergie interne s'exprime par :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

Cette variation d'énergie interne représente l'énergie échangée par le système durant la transformation, tant sous forme de chaleur que de travail.

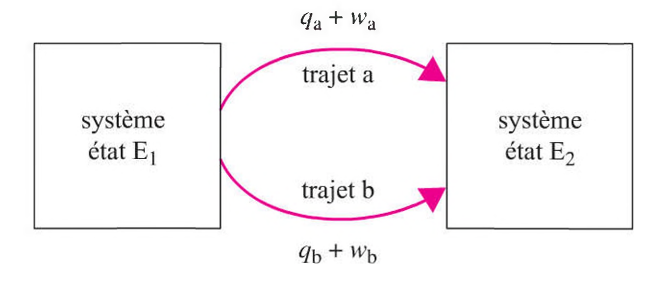
Or, chaleur et travail échangés au cours d'une transformation sont représentés par deux variables qui ne sont pas des fonctions d'état (différentielles non exactes dont la variation est notée par un δ et dont l'intégration sur un chemin est notée par l'initiale q ou w sans Δ la précédant) :

- l'énergie thermique (la chaleur) q ;
- le travail w.

La variation élémentaire $dU = \delta q + \delta w$ pour une transformation infinitésimale, conduit à :

$$\Delta U = \Delta U_{1\to 2} = U_2 - U_1 = (q+w)_{1\to 2} = q_{\text{chemin } 1\to 2} + w_{\text{chemin } 1\to 2}$$

Et pour la transformation qui passe d'un état initial E_1 à un état final E_2, selon deux chemins distincts (A et B) :



$$\Delta U = U_2 - U_1 = (q_A + w_A) = (q_B + w_B) \text{ avec } q_A \neq q_B \text{ et } w_A \neq w_B$$

Ainsi, l'augmentation (diminution) de l'énergie interne d'un système est égale à l'énergie échangée avec l'extérieur sous forme de chaleur et de travail.

Fiche 75

QCM

Exercices

5. Thermodynamique



Premier principe, et transformations particulières

1. Transformation adiabatique

Par définition, c'est une transformation qui se produit sans échange de chaleur. La variation d'énergie interne est donc égale au travail échangé :

$$\Delta U = w \qquad car \qquad q = 0$$

2. Transformation isochore

C'est une transformation à volume constant. Pour une telle transformation, quand le seul travail accessible est celui d'expansion, comme dV = *0*, le travail est nul :

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext} dV = 0$$

L'énergie est échangée alors uniquement sous forme de chaleur :

$$\Delta U = q_v \qquad \text{(l'indice V signale le caractère isochore)}$$

Ainsi, la chaleur échangée lors d'une transformation à volume constant q_V correspond à la variation d'énergie interne ΔU du système.

Dans un calorimètre adiabatique, le système est à volume constant et il n'y a pas d'échange de travail. L'évolution en température est la conséquence de la chaleur dégagée ou absorbée par le système. Pour une variation de température ΔT, et connaissant (par étalonnage) la capacité calorifique du calorimètre C, nous obtenons $q_V = C\Delta T$.

3. Transformation isobare

C'est une transformation à pression constante. C'est le cas pour une évolution du système se produisant à l'air libre et associée à un changement de volume (expansion). Un travail s'effectue contre l'atmosphère caractérisée par la pression atmosphérique $p_{ext} = p_{atm}$ qui est constante :

$$\delta w = -p_{ext} \mathrm{d}V$$

En notant q_p la chaleur associée à cette transformation à pression constante, pour une évolution infinitésimale d$U = \delta q_p + \delta w$, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_p - \int_{V_1}^{V_2} p_{ext} \mathrm{d}V$$

On obtient (pression constante) :

$$\Delta U = U_2 - U_1 = q_p - p_{ext}(V_2 - V_1)$$

On en déduit l'expression de la chaleur en question à pression constante :

$$q_p = (U_2 + p_{ext}V_2) - (U_1 + p_{ext}V_1)$$

Une nouvelle fonction d'état, l'enthalpie notée H, est introduite avec $H = U + pV$. Nous voyons ainsi que la chaleur à pression constante est égale à la variation d'enthalpie : $\Delta H = q_p$.



Dans le cas de l'expansion libre quand $p_{ext} = 0$ (cas d'une évolution dans une enceinte sous vide), le travail est toujours nul.

4. Autres cas

Expansion isotherme d'un gaz parfait

Avec $w = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$ et l'équation d'état des gaz parfaits, $pV = n\mathrm{R}T$, nous pouvons écrire :

$$w = -n\mathrm{R}T\int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = -n\mathrm{R}T\ln\frac{V_2}{V_1}$$

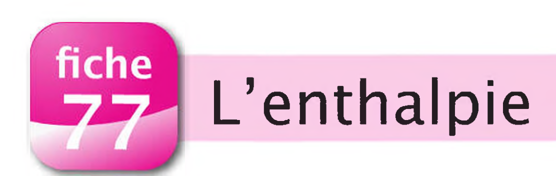
Si $V_2 > V_1$, w est négatif (cas d'une détente), le système a fourni de l'énergie au milieu extérieur sous forme de travail. Si $V_2 < V_1$, w est positif (cas d'une compression), le système a reçu de l'énergie de la part du milieu extérieur sous forme de travail.

Réaction chimique

Quand une réaction chimique se produit, la variation d'énergie interne est représentée par la chaleur de réaction à volume constant q_V et la variation d'enthalpie est représentée par la chaleur de réaction à pression constante q_P.



Le travail prend aussi d'autres formes, augmentation de la surface, de la longueur ou travail électrique. Alors, nous devons écrire $\mathrm{d}U = \delta q + \delta w_{exp} + \delta w_e$. Ce dernier terme de travail δw_e s'ajoute au travail d'expansion. Notons, par exemple, que le travail gravifique qui correspond à une masse dm élevée à une hauteur h vaut $g \times h \times \mathrm{d}m$.



L'enthalpie

1. Enthalpie


Fiche 76

Nous avons défini une nouvelle fonction, l'enthalpie H d'un système donnée par :

$$H = U + pV$$

où $\Delta(pV)$ représentera l'énergie d'expansion (incluant la compression) du système (rôle important pour les transformations isobares).

Comme U, p et V sont des variables d'état, H est une fonction d'état et la différence d'enthalpie entre deux états dépend de ces seuls états et non du chemin parcouru pour y parvenir.

L'enthalpie est une fonction d'état extensive dont la variation correspond à la quantité de chaleur mise en jeu pendant une transformation à pression constante :

$$\mathrm{d}H = \delta q_{\mathrm{P}} \text{ et } \Delta H = H_2 - H_1 = q_{\mathrm{p}}$$

Démontrons cela (avec $H = U + pV$, $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$).

Lors d'un changement infinitésimal d'état $H \rightarrow H + \mathrm{d}H$ avec $U \rightarrow U + \mathrm{d}U$, $p \rightarrow p + \mathrm{d}p$ et $V \rightarrow V + \mathrm{d}V$, nous obtenons au 1[er] ordre ($\mathrm{d}p\mathrm{d}V$ est négligé) :

$$\begin{aligned} H + \mathrm{d}H &= (U + \mathrm{d}U) + (p + \mathrm{d}p)(V + \mathrm{d}V) \\ &= U + \mathrm{d}U + pV + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p + \mathrm{d}p\mathrm{d}V \\ &= U + pV + \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \\ &= H + \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \end{aligned}$$

Comme $\mathrm{d}U = \delta q + \delta w$, il vient :

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \delta q + \delta w + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$$

Pour un système dont le seul travail est le travail d'expansion $\delta w = -p\mathrm{d}V$, il vient :

$$\mathrm{d}H = \delta q + V\mathrm{d}p$$

Pour une évolution à pression constante, $\mathrm{d}p = 0$ et donc, en notant la chaleur échangée à pression constante δq_{P}, il vient :

$$\mathrm{d}H = \delta q_{\mathrm{P}} \text{ soit } \Delta H = H_2 - H_1 = q_{\mathrm{p}}$$

La chaleur échangée q_{p} lors d'une transformation à pression constante correspond à la variation d'enthalpie ΔH du système (rappelons que $q_{\mathrm{v}} = \Delta U$).

Comme l'enthalpie est une fonction d'état, on a $\Delta_r H^0_{\text{trajet 1}} = \Delta_r H^0_{\text{trajet 2}}$, soit :

$$\Delta_r H_T^0 = -\Delta_r H_{T,1}^0 + \Delta_r H_{T,2}^0 = -\left[a\Delta_f H_T^0(\mathrm{A}) + b\Delta_f H_T^0(\mathrm{B})\right] + \left[c\Delta_f H_T^0(\mathrm{C}) + d\Delta_f H_T^0(\mathrm{D})\right]$$

En fait, les corps simples qui servent à engendrer les produits et les réactifs sont les mêmes et dans les mêmes proportions. Nous pouvons les regrouper (figure 2) et éliminer un élément du chemin, celui de contribution nulle. Nous avons négligé les contributions de mélange entre réactifs et de séparation entre produits, ce qui n'est plus acceptable quand il y a des ions en solution.

2. Exemples

• Soit la réaction C_2H_4 (g) + H_2O (l) → C_2H_5OH (l) prise à 298 K dans les conditions standard et dont nous voulons calculer l'enthalpie standard. Les corps simples permettant la formation des réactifs et du produit sont C (s), H_2 (g) et O_2 (g). Les enthalpies de formation des composés sont :

$$\Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(C_2H_4, \mathrm{g}) = 52{,}3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(H_2O, \mathrm{l}) = -285{,}9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(C_2H_5OH, \mathrm{l}) = -277{,}7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie de réaction est :

$$\Delta_r H^0_{298\,\mathrm{K}} = -\Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(C_2H_4, \mathrm{g}) - \Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(H_2O, \mathrm{l}) + \Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(C_2H_5OH, \mathrm{l})$$

$$= -44{,}1 \text{ kJ}$$

• Soit la réaction : CH_3COOH (l) + 2O_2 (g) → 2CO_2 (g) + 2H_2O (l).

Nous pouvons écrire l'enthalpie de cette réaction dans les conditions standard en prenant dans le tableau les valeurs des enthalpies de formation :

$$\Delta_r H^0_{298\,\mathrm{K}} = 2\Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(CO_2, \mathrm{g}) + 2\Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(H_2O, \mathrm{l}) - \Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(CH_3COOH, \mathrm{l}) - 2\Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}(O_2, \mathrm{g})$$

$$= -874{,}1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

O_2, corps simple, a une enthalpie de formation $\Delta_f H^0_{298\,\mathrm{K}}$ (O_2, g) nulle.



Les applications de la loi de Hess


Fiche 79

Nous allons présenter un autre aspect de la loi de Hess permettant de calculer l'enthalpie standard d'une réaction chimique, non pas à partir des corps simples, mais à partir de l'enthalpie standard d'autres réactions chimiques.

1. La combinaison de plusieurs réactions

Nous pouvons généraliser la loi de Hess en faisant intervenir, non plus les enthalpies de formation des composés constituant les deux membres de l'équation chimique, mais les enthalpies standard connues de plusieurs réactions, telles que leur combinaison part des réactifs de la réaction considérée pour aboutir à ses produits. C'est toujours l'action de la propriété fondamentale des fonctions d'état, l'indépendance par rapport au trajet réactionnel (nature et nombre des réactions intermédiaires) et la dépendance uniquement des états initial et final, qui va s'appliquer.

Ainsi, quand une réaction chimique peut s'écrire comme une combinaison linéaire de plusieurs réactions, l'enthalpie standard de cette réaction s'exprime par une combinaison linéaire, avec les coefficients pertinents, des enthalpies standard des différentes réactions chimiques (α_i étant positif ou négatif) :

$$\Delta_r H_T^0(\text{réaction}) = \sum_{\text{réaction } i} \alpha_i \, \Delta_r H_T^0(\text{réaction } i)$$

Exemple

Calculons l'enthalpie de la réaction chimique d'hydrogénation du benzène :

$$C_6H_6\,(l) + 3\,H_2\,(g) \rightarrow C_6H_{12}\,(g) \quad (1)$$

Nous pouvons partir des réactions de combustion des réactifs et du produit de cette réaction :

$$C_6H_6\,(l) + 15/2\,O_2\,(g) \rightarrow 6CO_2\,(g) + 3H_2O\,(l)\ \Delta_r H^0_{298K}\,(\text{réac. 1}) = -3\,270\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (2)$$

$$H_2\,(g) + ½O_2\,(g) \rightarrow H_2O\,(l)\ \Delta_r H^0_{298K}\,(\text{réac. 2}) = -285{,}8\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3)$$

$$C_6H_{12}\,(l) + 9O_2\,(g) \rightarrow 6CO_2\,(g) + 6H_2O\,(l)\ \Delta_r H^0_{298K}\,(\text{réac. 3}) = -3\,923\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (4)$$

Et, en combinant les trois réactions ainsi, (2) + 3 × (3) – (4) = (1), nous retrouvons la réaction d'hydrogénation avec les coefficients stœchiométriques. Il vient donc pour l'enthalpie de la réaction d'hydrogénation :

$$\begin{aligned}\Delta_r H^0_{298K}\,(\text{réac. 1}) &= \Delta_r H^0_{298K}\,(\text{réac. 2}) + 3\times \Delta_r H^0_{298K}\,(\text{réac. 3}) - \Delta_r H^0_{298K}\,(\text{réac. 4})\\ &= -3\,270 + 3\times(-285{,}8) - (-3\,923)\\ &= -204{,}4\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

2. Enthalpie standard de changement d'état

C'est le cas de passages entre solide, liquide, gaz ou de changement de structure cristalline. Par exemple, la fusion et la vaporisation de l'eau :

$H_2O\ (s) \rightarrow H_2O\ (l) : \Delta_{fus}H^0_{273K}\ (H_2O, s) = L^0_{273K,\ fus}\ (H_2O)$

$= \Delta_f H^0_{273K}\ (H_2O, l) - \Delta_f H^0_{273K}\ (H_2O, s) = 8\ kJ \cdot mol^{-1}$ à 273 K

$H_2O\ (l) \rightarrow H_2O\ (g) : \Delta_{vap}H^0_{298K}\ (H_2O) = L^0_{298K,\ vap}\ (H_2O)$

$= \Delta_f H^0_{298K}\ (H_2O, g) - \Delta_f H^0_{298K}\ (H_2O, l) = 44\ kJ \cdot mol^{-1}$ à 298 K

Nous passons donc de 1 mole d'eau solide (liquide) sous une pression de 1 atm. à 1 mole d'eau liquide (gazeuse) sous la même pression. Ces termes sont positifs, car il faut fournir de l'énergie à l'eau pour la fusion et pour la vaporisation.

Notons que nous avons $\Delta_{vap}H^0_T\ (H_2O) = -\Delta_{liq}H^0_T\ (H_2O)$. En effet, les processus direct et inverse ne diffèrent que par le signe, cela étant, encore une fois, la conséquence des propriétés d'une fonction d'état. Autre conséquence, pour la sublimation qui est le passage direct du solide au liquide, nous aurons pour l'enthalpie de sublimation : $\Delta_{sub}H^0_T = \Delta_{fus}H^0_T + \Delta_{vap}H^0_T$ (à même température).

3. Ionisation

Pour la formation d'un cation, la réaction est le passage à l'état gazeux d'un atome à un ion positif, $A\ (g) \rightarrow A^+\ (g) + e^-$, dans les conditions standard (grandeur positive car il faut fournir de l'énergie pour arracher des électrons). C'est l'**énergie d'ionisation** :

$$\Delta_{ion}H^0_T(Na^+) = 496\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{ion}H^0_T(Al^+) = 577\ kJ \cdot mol^{-1}$$

Pour la formatioon d'un anion, la réaction est le passage à l'ion négatif par attachement d'électrons, $A\ (g) + e^- \rightarrow A^-\ (g)$. C'est l'**enthalpie d'attachement** (> ou < 0) :

$$\Delta_{att}H^0_T\ (Mg^-) = 38{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{att}\ H^0_T(Cl^-) = -\ 368\ kJ \cdot mol^{-1}$$

L'affinité électronique est l'opposé de cette enthalpie d'attachement, négative il faut fournir de l'énergie ; positive, l'énergie est dégagée (Cl favorise Cl^- qui a une couche électronique complète).



L'énergie de liaison

Si deux atomes sont capables de former une liaison et donc de constituer une molécule, c'est parce que l'énergie de la molécule est abaissée par rapport à la somme des énergies des atomes libres. L'état moléculaire est le plus stable et la formation de la molécule libère de l'énergie.
L'énergie de liaison correspond à l'énergie libérée lors de la formation d'une liaison covalente dans un produit à l'état gazeux à partir de deux atomes à l'état gazeux à la pression d'une atmosphère :

$$X\,(g) + Y\,(g) \rightarrow X\text{–}Y\,(g)$$

L'énergie de liaison d'une molécule XY est notée E_{XY} ou $\Delta_l H_T^0(XY)$, et c'est l'enthalpie de la réaction (qui se fait à pression constante de 1 atm) ci-dessus.

Prenons un exemple, celui de HCl. L'équation chimique à considérer est :

$$H\,(g) + Cl\,(g) \rightarrow HCl\,(g)$$

Et l'énergie de la liaison est $\Delta_l H_{298K}^0(HCl) = -431\ kJ \cdot mol^{-1}$.

Attention à ne pas confondre cette valeur avec l'enthalpie standard de formation de HCl (g) qui correspond à la réaction :

$$\tfrac{1}{2}\,H_2\,(g) + \tfrac{1}{2}\,Cl_2\,(g) \rightarrow HCl\,(g)$$

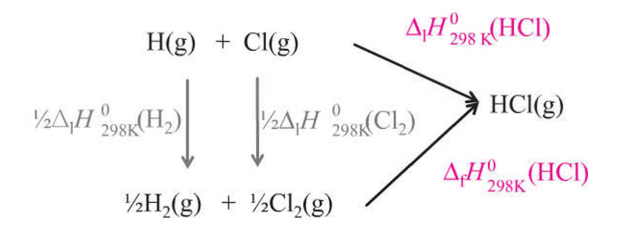
avec les réactifs conduisant au composé chimique pris dans leur état standard, donc sous la forme de molécules diatomiques avec une enthalpie standard de formation nulle. L'enthalpie standard de formation de HCl (g) est $\Delta_f H_{298K}^0(HCl) = -92\ kJ \cdot mol^{-1}$. Nous pouvons relier cette grandeur à l'énergie de liaison. Pour cela, il faut connaître les énergies de liaison de H_2 et de Cl_2 :

$$\Delta_l H_{298K}^0(H_2) = -436\ kJ \cdot mol^{-1} \text{ et } \Delta_l H_{298K}^0(Cl_2) = -242\ kJ \cdot mol^{-1}.$$

Il suffit de faire un cycle et d'écrire la relation suivante qui exprime deux trajets différents, partant du même état initial H (g) + Cl (g) et aboutissant au même état final HCl (g) :

$$\tfrac{1}{2}\,\Delta_l H_{298K}^0(H_2) + \tfrac{1}{2}\,\Delta_l H_{298K}^0(Cl_2) + \Delta_f H_{298K}^0(HCl) = \Delta_l H_{298K}^0(HCl)$$

Il est aisé de vérifier avec les valeurs numériques.



Nous avons déjà noté que l'enthalpie de formation d'un composé pouvait être positive sans qu'il soit instable. Cela résultait de sa formation à partir de corps simple. Par contre son énergie de liaison sera toujours négative car, pour que la liaison existe, il est nécessairement stabilisé par rapport aux atomes isolés.

1. Dissociation de liaison

La réaction de dissociation d'une liaison correspond à la réaction inverse de celle de sa formation : X–Y (g) → X (g) + Y (g) et l'énergie de dissociation de la liaison D_{XY} ou $\Delta_{diss} H^0_{298K}(XY)$ est opposée à l'énergie de liaison : $D_{XY} = -E_{XY} > 0$.

La réaction de dissociation de liaison est donc une réaction endothermique qui nécessite un apport d'énergie.

2. Valeur des énergies de liaison

La valeur de l'énergie de liaison entre deux atomes, toujours négative, représente une valeur moyenne et les calculs ultérieurs effectués à partir de ces données sont souvent approximatifs. En effet, l'énergie de liaison varie avec l'environnement chimique des composés comportant plus de deux atomes. Elle varie donc avec la géométrie de la molécule mais aussi avec la délocalisation des électrons.

Les valeurs des énergies de liaisons double ou triple ne sont pas égales au double ou triple des valeurs des énergies des liaisons simples correspondantes :

C_2H_6	$\Delta_l H^0_{298K}$ (C—C) = – 346 kJ · mol^{-1}
C_2H_4	$\Delta_l H^0_{298K}$ (C═C) = – 602 kJ · mol^{-1}
C_2H_2	$\Delta_l H^0_{298K}$ (C≡C) = – 835 kJ · mol^{-1}

Les liaisons fortes ont des valeurs de l'ordre de quelques 100 kJ · mol^{-1} et les liaisons faibles, de l'ordre de quelques 10 kJ · mol^{-1}.



Les applications de l'énergie de liaison

1. Le calcul de l'enthalpie de réaction à partir des énergies de liaison


Fiche 81

On peut calculer une enthalpie de la réaction $2H_2$ (g) + O_2 (g) → $2H_2O$ (g) à partir des énergies de dissociation des liaisons :

H_2 (g) → 2H (g)	$\Delta_{diss}H^0_{298K}$ (H_2) = 436 kJ · mol^{-1}
O_2 → 2O (g)	$\Delta_{diss}H^0_{298K}$ (O_2) = 498 kJ · mol^{-1}
H_2O (g) → 2H (g) + O (g)	$\Delta_{diss}H^0_{298K}$ (H_2O) = 463 kJ · mol^{-1}

En formant un cycle, il vient :

$$\begin{array}{ccc} 2H_2(g) + O_2(g) & \xrightarrow{\Delta_r H^0} & 2H_2O(g) \\ 2\Delta_{diss}H^0(H_2)\downarrow \quad \downarrow \Delta_{diss}H^0(O_2) & & \nearrow -4\Delta_{diss}H^0(OH) \\ 4H(g) + 2O(g) & & \end{array}$$

$$\Delta_r H^0_{298K}\,(\text{réaction}) = 2\Delta_{diss}H^0_{298K}\,(H_2) + \Delta_{diss}H^0_{298K}\,(O_2) - 4\Delta_{diss}H^0_{298K}\,(OH)$$
$$= -482 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Notons que cette réaction est en fait une réaction de formation et donc, l'enthalpie de réaction est égale à 2 fois l'énergie de formation de la molécule d'eau (g) dans les conditions standard, soit :

$$2\,\Delta_f H^0_{298K}\,(H_2O) = 2 \times (-241{,}8) = -483{,}6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (valeur proche)}$$

2. L'énergie réticulaire (composés ioniques)

C'est l'énergie libérée lors de la formation d'une mole de cristal ionique à partir de ses ions constitutifs, supposés initialement sans interaction (à « l'infini » les uns des autres) :

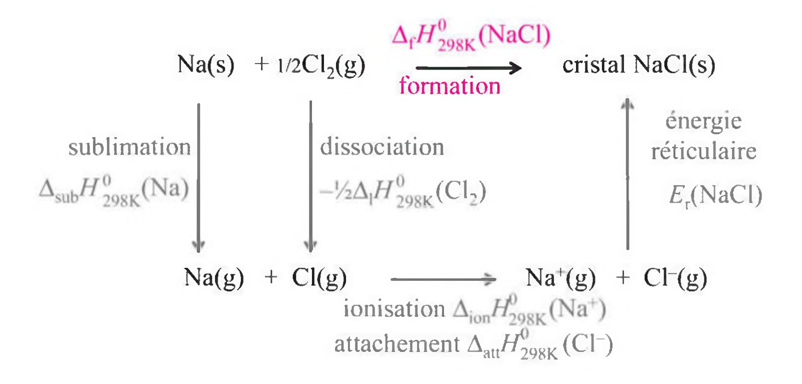
$$xX^{p+}\,(g) + yY^{q-}\,(g) \rightarrow X_xY_y \text{ avec } xp = yq \text{ (électroneutralité)}$$

Cette énergie, non mesurable, peut être obtenue à partir du cycle de Born Haber. Nous sommes dans des conditions standard.

Une branche est la formation d'une mole de cristal à partir des corps simples. Elle intervient donc par l'enthalpie standard de formation du cristal. Une autre branche part des corps simples, les dissocie en atomes à l'état gazeux s'ils sont sous forme moléculaire et, s'il s'agit d'un élément qui n'est pas à l'état gazeux dans les conditions standard, il est nécessaire de le transformer à l'état gazeux (sublimation depuis l'état solide). Ensuite, il faut ioniser les éléments gazeux, l'enthalpie d'ionisation intervient pour les cations et l'affinité électronique pour les anions. Enfin, la dernière étape de ce second chemin est la formation du cristal ionique à partir des ions. C'est l'énergie réticulaire que nous cherchons.

Appliquons ce cycle à la formation de NaCl (figure ci-dessous), avec les données suivantes :

$\Delta_f H^0_{298K}$ (NaCl) = – 414 kJ · mol^{-1}	Énergie de formation
$\Delta_{sub} H^0_{298K}$ (Na, s) = 109 kJ · mol^{-1}	Énergie de sublimation
$-\Delta_l H^0_{298K}$ (Cl_2, g) = – 243 kJ · mol^{-1}	Énergie de dissociation (– énergie de liaison)
$\Delta_{ion} H^0_{298K}$ (Na^+) = 490 kJ · mol^{-1}	Énergie d'ionisation I_{Na}
$\Delta_{att} H^0_{298K}$ (Cl^-) = – 368 kJ · mol^{-1}	Affinité électronique $E_{Cl} = -D_{att}H^0(Cl)$



Il vient :

$$\Delta_f H^0_{298K}\,(NaCl) = \Delta_{sub} H^0_{298K}\,(Na, s) - ½\ \Delta_l H^0_{298K}\,(Cl_2, g) + \Delta_{ion} H^0_{298K}\,(Na^+)$$
$$+\ \Delta_{att} H^0_{298K}\,(Cl^-) + E_r(NaCl)$$

En effectuant le calcul, nous obtenons l'énergie réticulaire de NaCl :

$$E_r(NaCl) = -\,766{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$$



La capacité calorifique



Fiche 77

La capacité calorifique est l'énergie qu'il faut apporter à un kg de corps pour augmenter sa température de 1 kelvin ; elle s'exprime en $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$, c'est une grandeur extensive. Elle est aussi donnée par mole en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$. Elle ne dépend pratiquement pas de la pression, mais elle varie avec la température, relativement faiblement, sauf à très basses températures.

La chaleur reçue par un système, terme positif, peut provoquer une élévation de sa température dT selon la relation suivante, pour une mole : $\delta q = C\mathrm{d}T$.

Lorsqu'on doit tenir compte d'une variation de la capacité calorifique avec la température, on utilise une expression empirique de la forme (a, b et c sont des constantes) : $C = \mathrm{a} + \mathrm{b}T + \mathrm{c}/T^2$.

1. La capacité calorifique à volume constant

Pour une transformation à volume constant ($\mathrm{d}V = 0$) entre deux températures initiale et finale, nous avons (par mole) :

$$q_V = \Delta U = \int_{T_{\text{initiale}}}^{T_{\text{finale}}} C_V \mathrm{d}T = C_V \int_{T_{\text{initiale}}}^{T_{\text{finale}}} \mathrm{d}T$$

soit :

$$q_V = C_V[T_{\text{finale}} - T_{\text{initiale}}]$$

avec C_V la capacité calorifique à volume constant. On a supposé ici qu'elle ne variait pas avec la température, ce qui n'est vrai que pour des intervalles de température relativement petits. Cette capacité calorifique à volume constant (indice V pour la dérivée partielle) est la pente de la courbe représentative de l'énergie interne U en fonction de T, et nous écrivons :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \text{ et } \mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T$$

$$\text{donc } \Delta U = C_V \Delta T = q_V$$

2. La capacité calorifique à pression constante

De même, pour une transformation à pression constante, nous avons :

$$q_p = \Delta H = \int_{T_{\text{initiale}}}^{T_{\text{finale}}} C_p \mathrm{d}T = C_p \int_{T_{\text{initiale}}}^{T_{\text{finale}}} \mathrm{d}T$$

soit :

$$q_p = C_p[T_{finale} - T_{initiale}]$$

avec C_p la capacité calorifique à pression constante (C_p^0 dans les conditions standard). Ainsi, de manière similaire au cas précédent, la capacité calorifique à pression constante est la pente de la courbe représentative de l'enthalpie H en fonction de T, à pression constante (indice p) et nous écrivons :

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \text{ et } dH = C_p dT$$

$$\text{donc } \Delta H = C_p \Delta T = q_p$$

Capacités calorifiques molaires $C = a + bT + c/T^2$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

	a	$10^3\, b$	$10^5\, c$
Cl_2 (g)	37,03	0,67	- 2,85
O_2 (g)	29,96	4,18	- 1,67
H_2O (l)	75,29	0	0
C graphite (s)	16,86	4,77	- 8,54

Quand les systèmes sont chauffés à pression constante, ils se dilatent et restituent une partie de l'énergie fournie au chauffage, au milieu extérieur, sous la forme d'un travail d'expansion. Leur température s'élève moins que lors d'un chauffage à volume constant avec un travail échangé nul. Ainsi, la capacité calorifique à pression constante est supérieure à celle à volume constant, l'écart entre elles dépend de l'importance du travail d'expansion.

En fait, quand l'évolution du système est telle qu'il reste à l'état solide ou à l'état liquide, le travail d'expansion est très faible et $C_p \approx C_v$. Lorsque l'évolution est à l'état gazeux, la différence n'est plus négligeable.

3. Cas des gaz parfaits

Dans l'approximation du gaz parfait, nous avons $C_p - C_V = R$ (environ 8 $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$). En effet, partant de $H = U + pV$, nous avons $dH = dU + d(pV)$.

Pour une mole de gaz parfait, $pV = RT$ donc $dH = dU + d(RT)$ et $\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_p + R$.

Or, l'énergie interne d'un gaz parfait pour lequel il n'y a aucune interaction intermoléculaire, ne dépend que de T (joule).

De ce fait, $\left(\frac{dU}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V$ et ainsi, avec $\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = \left(\frac{dU}{dT}\right)_V + R$, la relation $C_p - C_V = R$ est établie.

Fiche 83

QCM

Exercices

5. Thermodynamique



La loi de Kirchoff

La loi de Kirchoff permet de calculer la variation d'enthalpie standard d'une réaction à la température T_2, connaissant la variation d'enthalpie standard de cette réaction à la température T_1 (souvent 298 K), en utilisant les capacités calorifiques pour lesquelles nous disposons de mesures précises.

1. Le principe

Pour une mole d'un composé de capacité calorifique à pression constante C_p^0, dans les conditions standard, à partir de $dH^0 = C_p^0\ dT$, nous avons entre les températures T_1 et T_2 une variation d'enthalpie donnée par :

$$H_{T_2}^0 = H_{T_1}^0 + \int_{T_1}^{T_2} C_p^0 dT$$

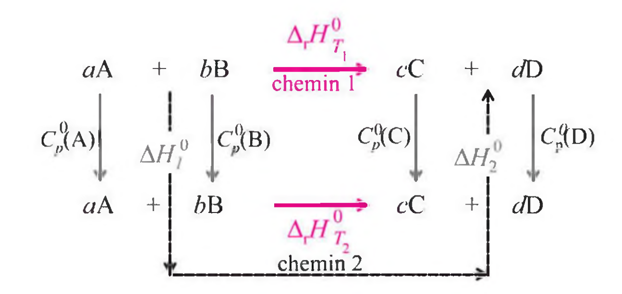
et si la capacité calorifique ne varie pas sur l'intervalle de température :

$$H_{T_2}^0 = H_{T_1}^0 + C_p^0 [T_2 - T_1]$$

Nous allons de nouveau réaliser deux chemins de transformation, avec la réaction chimique pour chacune des températures et le passage pour les réactifs et pour les produits d'une température à l'autre en tenant compte des capacités calorifiques pour en mesurer l'évolution.

2. La réaction chimique

Soit une réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ayant lieu à la température T_1 et dont l'enthalpie de réaction est $\Delta_r H_{T_1}^0$. Pour connaître l'enthalpie de réaction $\Delta_r H_{T_2}^0$ à une température T_2, on fait apparaître un autre chemin réalisé à la température T_2 comme l'indique la figure suivante.



Cycle avec deux températures pour la réaction chimique

Le passage de T_1 à T_2 pour les réactifs A et B fait intervenir les capacités calorifiques des deux composés, respectivement $C_p^0(A)$ et $C_p^0(B)$ et la variation d'enthalpie associée est notée ΔH_1^0. De même, pour les produits, avec $C_p^0(C)$ et $C_p^0(D)$, de T_1 à T_2, la variation d'enthalpie associée est notée ΔH_2^0. Nous avons :

$$\Delta H^0 \text{ (chemin 1)} = \Delta H^0 \text{ (chemin 2)}$$

$$\text{Soit : } \Delta_r H_{T_1}^0 = \Delta H_1^0 + \Delta_r H_{T_2}^0 - \Delta H_2^0$$

Soit encore, en utilisant les propriétés des capacités calorifiques :

$$\Delta_r H_{T_1}^0 = [a\,C_p^0(A) + b\,C_p^0(B)](T_2 - T_1) + \Delta_r H_{T_2}^0 - [c\,C_p^0(C) + d\,C_p^0(D)]\,(T_2 - T_1)$$

La loi de Kirchoff s'énonce donc de la manière suivante :

$$\Delta_r H_{T_2}^0 = \Delta_r H_{T1}^0 + (T_2 - T_1)\left[\sum_{\text{produits } i} \nu_i C_p^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j C_p^0(j)\right]$$

Les capacités calorifiques molaires des réactifs et des produits dans leur état standard sont donc pondérées par les coefficients stœchiométriques. Si nous devons tenir compte d'une variation des capacités calorifiques avec la température, il vient :

$$\Delta_r H^0(T_2) = \Delta_r H^0(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_p^0(T)\,dT$$

$$\text{avec } \Delta_r C_p^0(T) = \sum_{\textit{produits } i} \nu_i C_p^0(i) - \sum_{\textit{réactifs } j} \nu_j C_p^0(j)$$

Exemple

L'oxydation de SO_2 (g) conduit à la réaction : $2SO_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2\,SO_3(g)$ dont l'enthalpie standard à 298 K est : $\Delta H_{298K}^0 = -198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
Connaissant les capacités calorifiques à pression constante (que l'on supposera constantes sur l'intervalle de température) :

$C_p^0(SO_2, g) = 39{,}9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, $C_p^0(O_2, g) = 29{,}4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$,

$C_p^0(SO_3, g) = 50{,}7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, calculons l'enthalpie standard à 598 K.
En appliquant la formule, nous avons :

$$\Delta_r H_{598K}^0 = \Delta_r H_{298K}^0 + (598 - 298)\left[2C_p^0(SO_3, g) - 2C_p^0(SO_2, g) - C_p^0(O_2, g)\right]$$
$$= 200{,}34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

fiche 85 Le second principe, l'entropie par la thermodynamique statistique

Une réaction chimique se produit lorsque certaines conditions sont réunies et c'est alors une réaction spontanée. Il est donc essentiel de connaître la cause thermodynamique de cette spontanéité ; elle est exprimée par le second principe de la thermodynamique. Le second principe permet de prévoir le sens de l'évolution spontanée d'un système, ce que le premier principe de conservation de l'énergie ne permettait pas. C'est néanmoins une condition seulement nécessaire pour que la réaction se déroule, mais non suffisante car la cinétique de réaction peut être infiniment lente. Dans cette fiche, nous allons aborder l'interprétation microscopique basée sur la thermodynamique statistique en envisageant un système simplifié dont l'évolution spontanée est évidente. Il suffit alors d'examiner un changement évident de ce système pour introduire cette nouvelle fonction qui prend en compte ce changement et dont l'évolution est la signature du caractère spontané.

1. Un fait évident

Si un gaz parfait, occupant un certain volume, doit occuper un volume plus petit, l'évolution n'est pas spontanée et demande, pour être exécutée, l'action d'une force extérieure, un travail de compression est donc fourni. Au contraire, si brusquement un volume plus important est mis à la disposition du gaz, il l'occupe spontanément sans autre intervention. Pourtant, l'énergie U de ce système isolé est restée constante et donc son évolution n'a pas été pilotée par l'énergie du système. Le second principe va permettre d'expliquer les raisons de l'évolution, conséquence d'une distribution différente de la même quantité d'énergie qui se retrouve ainsi plus dispersée.

2. Interprétation basée sur la thermodynamique statistique

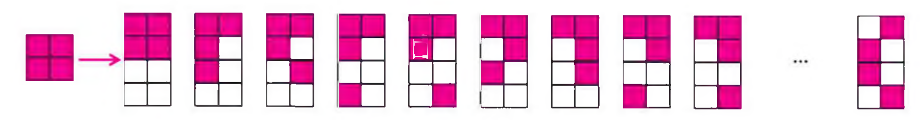
Le second principe de la thermodynamique est le principe de l'évolution : un système isolé évolue spontanément vers l'état le plus probable qui est l'état macroscopique se réalisant avec le plus grand nombre d'états microscopiques. C'est alors l'état d'équilibre du système. Pour rendre compte de ce fait, nous allons définir une nouvelle fonction d'état extensive, l'entropie S.

États microscopiques

La figure suivante illustre le propos. Le système isolé et doté d'une certaine énergie interne est composé de quatre molécules de gaz qui occupent « complètement » le volume V (quatre cases) et cet état se réalise avec un unique état microscopique car les quatre cases sont identiquement occupées. Le système est parfaitement ordonné. Si nous doublons ce volume disponible qui devient $2V$ (huit cases), les quatre molécules de gaz l'occupent spontanément et aussitôt, un grand nombre d'états microscopiques est possible (seuls quelques-uns sont représentés ici). Il y a maintenant ($n = 8$ cases pour $r = 4$ molécules) :

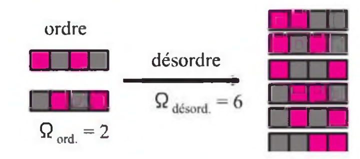
$\Omega = \dfrac{n!}{(n-r)!r!} = \dfrac{8!}{(8-4)!4!} = 70$ états microscopiques possibles entre lesquels le système va évoluer continuellement.

Il y a eu un fort accroissement du désordre, mais ces molécules étant sans interaction mutuelle, l'énergie du système n'a pas varié lors du doublement du volume disponible ; en revanche, le désordre et, comme nous le verrons, la fonction entropie que nous allons lui associer ont fortement augmenté, ce qui a conduit à la spontanéité de la transformation. L'énergie du système, constante dans l'évolution, a été dispersée. Cette description est simplifiée car en fait, les états microscopiques devraient tenir compte de la position, mais aussi de la vitesse des molécules.



Les états microscopiques lors d'un doublement du volume

Un autre exemple est l'occupation d'une chaîne par quatre particules, deux rouges et deux bleues (figure suivante). À l'état ordonné, deux couleurs différentes ne pouvant être voisines, il a deux états microscopiques. À l'état désordonné, il n'y a plus de restriction d'occupation et le nombre d'états microscopiques passe à six $(4!/[(4-2)!2!]=6)$. L'entropie, ici de configuration, a augmenté avec le désordre (cas rencontré pour les transformations ordre-désordre des alliages métalliques).



Les états microscopiques lors de la mise en désordre

La fonction entropie

L'entropie est une fonction qui, dans cette interprétation statistique, est proportionnelle au nombre d'états microscopiques Ω constituant le système (distribution de Boltzmann) :

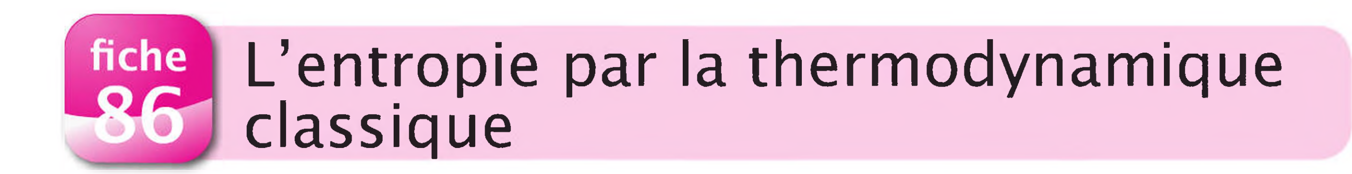
$$S = k_B \ln\Omega, \text{ avec } k_B \text{ constante de Boltzmann}$$

$$k_B = R/N_A = 8{,}34\ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})/6{,}022 \cdot 10^{23}\ (\text{nombre d'Avogadro en } mol^{-1})$$
$$= 1{,}38 \cdot 10^{-23}\ J \cdot K^{-1}$$

L'entropie est exprimée en $J \cdot K^{-1}$.

Quand le désordre augmente, le nombre d'états microscopique croît de même que l'entropie et $\Delta S = S_{finale} - S_{initiale} > 0$. L'entropie est donc une mesure du désordre de la matière. Parmi les trois états de la matière, l'état solide est le plus ordonné et l'état gazeux le plus désordonné. Plus le nombre de molécules dans le système est important, plus le nombre d'états microscopiques peut augmenter et alors, plus le système est désordonné (fonction extensive). L'exemple précédant simplifié de la détente du gaz peut se formuler ainsi : le nombre de configurations possibles pour les atomes (molécules) du gaz a augmenté du fait du plus grand volume disponible et l'entropie du système isolé a crû.

C'est cet aspect qui est responsable de l'évolution spontanée : l'entropie d'un système isolé augmente lors d'une transformation spontanée : $\Delta S > 0$.



fiche 86 L'entropie par la thermodynamique classique

C'est une approche macroscopique, mais qui va être dérivée de l'approche microscopique précédemment décrite.

1. Interprétation basée sur la thermodynamique macroscopique

Entropie et chaleur

L'apport d'énergie sous la forme de chaleur dans un système augmente l'agitation thermique des espèces et également leur état d'excitation. De ce fait, le désordre s'accroît car le nombre d'états microscopiques accessibles augmente (un état microscopique est décrit par les positions des particules et tient compte aussi de leurs vitesses). Par conséquent, l'entropie augmente également. Le travail fourni au système au contraire impose un déplacement coopératif des espèces (mouvement directionnel) pour se réaliser et de ce fait, il n'augmente pas le désordre. Ainsi, l'entropie est une grandeur qui peut s'exprimer en fonction de l'énergie transférée sous forme de chaleur. C'est une fonction d'état.

La définition thermodynamique de l'entropie est la suivante : pour le cas idéal d'une étape infinitésimale réversible (chaleur fournie), la variation d'entropie est égale à (en supposant que la température reste constante lors de cette étape infinitésimale) :

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T}$$

et en intégrant entre deux états (trajet réversible) :

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

Lors d'une transformation infinitésimale réelle, donc irréversible, mais spontanée, la variation d'entropie $\mathrm{d}S$ correspond à la somme de deux termes : $\mathrm{d}S = \delta S_\mathrm{i} + \delta S_e$, avec δS_i la variation d'entropie interne à la suite de phénomènes irréversibles intervenant inévitablement au sein du système et δS_e la variation d'entropie externe due aux échanges de chaleur (δq) avec le milieu extérieur. Pour une transformation réversible, le système étant à tout instant en équilibre, il n'y a pas de phénomènes irréversibles créés au sein du système, donc $\delta S_i = 0$.

Lors d'une transformation irréversible réelle, avec une chaleur échangée lors de l'étape infinitésimale δq et la variation d'entropie externe est :

$$\delta S_\mathrm{e} = \frac{\delta q}{T}$$

mais, simultanément, il y a création d'entropie interne (S_i augmente), d'où : $\delta S_i > 0$, donc la variation d'entropie totale du système dS conduit à l'inégalité de Clausius :

$$\mathrm{d}S = \delta S_i + \delta S_e > \frac{\delta q}{T}$$

Travail

Comparons ces deux transformations, réversible et irréversible, entre deux mêmes états proches, accomplies selon un processus réversible et un processus irréversible. L'énergie interne étant une fonction d'état, sa variation est la même :

$$\mathrm{d}U = \delta w_{rev} + \delta q_{rev} = \delta w + \delta q$$

L'entropie est aussi une fonction d'état et sa variation dS est la même entre les deux états. Pour le processus réversible, $\mathrm{d}S = \delta q_{\mathrm{rev}}/T$ et pour le processus irréversible, $\mathrm{d}S = \delta S_{\mathrm{i}} + \delta S_{\mathrm{e}} > \delta q/T$. En conséquence, $\delta q_{\mathrm{rev}} > \delta q$, la chaleur transmise au système lors du processus réversible est plus grande que dans le cas irréversible. Comme nous avons $\delta q_{\mathrm{rev}} - \delta q = \delta w - \mathrm{d}w_{\mathrm{rev}}$, il vient $\delta w - \delta w_{\mathrm{rev}} > 0$, et en supposant que le travail est fourni par le système : $-\delta w_{\mathrm{rev}} > -\delta w$.

Un transfert de travail fourni (signe –) par le système est toujours plus important lors d'un processus réversible que lors d'un processus irréversible.

2. Considérations sur le système

Notons que le système à température non nulle évolue continuellement. Outre l'agitation thermique qui voit les espèces se déplacer aléatoirement, une molécule dans un état à un instant donné va changer d'état d'excitation un peu plus tard. Pourtant, si la température reste constante, l'énergie du système est inchangée car si les molécules changent d'état (cela d'autant plus facilement que la température est élevée), la population de molécules dans chaque état reste constante. Ainsi, le nombre et la population des configurations du système ne changent pas et sont caractéristiques de la température (loi de distribution de Boltzmann).



L'entropie, divers aspects

1. Cas d'un systeme isolé

Dans un système isolé il n'y a aucun échange donc $\delta q = 0$. Par conséquent, nous avons :

- pour une transformation réversible, $dS = 0$;
- pour une transformation irréversible (donc réelle), $dS > 0$ car $dS = \delta S_i$.

Ainsi d'après le second principe de thermodynamique, toute transformation spontanée dans un système isolé est accompagnée d'une variation d'entropie positive $\Delta S > 0$ (c'est le critère de spontanéité). Autrement dit, pour une transformation réelle d'un système isolé, l'entropie ne peut que croître. Notre univers étant un système isolé qui évolue, cette évolution s'accompagne d'une croissance continue de son entropie, donc de son désordre.

2. Expansion isotherme du gaz parfait

Reprenons l'exemple choisi pour introduire l'entropie en thermodynamique statistique. L'expansion isotherme d'un gaz lors d'une augmentation de volume se fait à énergie interne constante $\Delta U = 0 = q + w$, donc $q = -w$.

Or nous avons, d'une part :

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV$$

et d'autre part, pour un gaz parfait :

$$p = \frac{nRT}{V}$$

Ainsi, avec :

$$w = -nRT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

la variation d'entropie est :

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_2}{V_1}$$

3. Refroidissement spontané

L'ensemble d'une source chaude et d'une source froide formant un système isolé, le transfert de chaleur depuis la source chaude à la température T_2 vers la source froide à la température T_1, processus spontané, s'exprime par δq_2 tandis que la source froide reçoit δq_1 et l'inégalité de Clausius conduit à :

$$dS \geq \frac{\delta q_2}{T_2} + \frac{\delta q_1}{T_1}$$

Comme nécessairement $\delta q_2 = -\delta q_1$ nous avons :

$$dS \geq -\frac{\delta q_1}{T_2} + \frac{\delta q_1}{T_1} = \delta q_1\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) = \delta q_1\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

expression positive ($T_2 > T_1$) : $dS \geq 0$.

L'entropie du système isolé n'a pu que croître et un tel processus est spontané (transformation réelle), la chaleur se transmet de la source chaude vers la source froide.

4. Transformation de phase à pression constante

Prenons l'exemple de la congélation d'un liquide, processus exothermique à la température T_{tr} (température constante) avec un système qui libère de la chaleur $q = \Delta_{tr}H < 0$, nous avons de ce fait une variation d'entropie négative $\Delta_{tr}S = \Delta_{tr}H/T_{tr} < 0$. L'abaissement d'entropie étant associé à une augmentation du degré d'ordre, c'est bien ce qu'il advient lors du passage du liquide au solide qui voit une diminution du nombre de configurations accessibles.

Dans le cas de la fusion, le processus est endothermique, le système reçoit de la chaleur $q = \Delta_{tr}H > 0$ et $\Delta_{tr}S = \Delta_{tr}H/T_{tr} > 0$, l'entropie augmente, le degré d'ordre diminue car le nombre de configurations à l'état liquide est plus grand qu'à l'état solide.

Entropies et enthalpies de fusion et de vaporisation
(p^0 = 1 bar, conditions standard à la température de la transformation)
en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ pour les entropies et en $kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ pour les enthalpies

	$\Delta_f S^0(T)$	$\Delta_f H^0(T)$	$\Delta_v S^0(T)$	$\Delta_v H^0(T)$
H_2O	22 (273 K)	6	109 (373 K)	41
H_2	8,4 (14 K)	0,117	44,96 (20,4 K)	0,916
O_2	8,17 (54,4 K)	0,44	75,6 (90,2 K)	6,8
C_6H_6	38 (278,6 K)	10,6	87,2 (353 K)	30,8
CH_3OH	18 (175 K)	3,16	105 (337 K)	35,3



Notons que pour ces changements de phase de corps purs, $\Delta_{tr}S^0(A) = \frac{\Delta_{tr}H^0(A)}{T_{tr}}$.

Quand il n'y a pas de trop fortes interactions entre les molécules à l'état liquide, l'entropie de vaporisation est voisine pour de nombreux liquides (règle de Trouton), car l'augmentation du désordre lors du passage d'un liquide quelconque au gaz est comparable.



Le troisième principe, l'entropie absolue

Nous avons énoncé que l'énergie interne est une fonction d'état dont on n'accède qu'aux variations. Au contraire, cette fiche va montrer que l'entropie est une fonction d'état dont on peut déterminer la valeur absolue en fonction de la température.

1. Énoncé du troisième principe

Au zéro absolu ($T = 0$ K), un corps pur adopte un ordre parfait, il possède un seul état microscopique, $\Omega = 1$. Par conséquent, au zéro absolu, l'entropie S des corps simples ou composés, parfaitement cristallisés, est nulle :

$$S_{T=0\text{K}} = \text{k}_\text{B} \ln \Omega = \text{k}_\text{B} \ln 1 = 0$$

Cela permettra de connaître l'entropie de manière absolue à température non nulle (théorème de Nernst).

En fait, il peut exister une entropie résiduelle à 0 K (pour l'eau, $3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, à cause de l'organisation de liaisons hydrogène).

2. Détermination de l'entropie absolue à température T

La variation d'entropie ΔS^0 (par mole) associée à l'élévation d'un corps pur A depuis la température initiale 0 K à la température finale T sous une pression de 1 bar (conditions standard, à pression constante), est égale d'après le troisième principe de la thermodynamique, à l'entropie absolue du corps pur A à la température T :

$$\begin{array}{ccc} \text{A (état initial)} & \xrightarrow{\Delta S^0_{0\to T}} & \text{A (état final)} \\ T = 0\text{ K} & & T \end{array}$$

En tenant compte de $\delta q = C^0_\text{p}\text{d}T$ pour une réaction à pression constante, il vient pour cette fonction d'état (pour 1 mole) :

$$\Delta S^0_{0\to T} = S^0_{\text{finale}} - S^0_{\text{initiale}} = S^0_T(\text{A}) - S^0_0(\text{A}) = S^0_T(\text{A}) - 0 = S^0_T(\text{A}) = \int_0^T \frac{C^0_\text{p}}{T}\text{d}T$$



Attention, il faut tenir compte correctement de la variation de la capacité calorifique. En particulier, dans le domaine des très basses températures, C_p a une variation complètement différente de ce que nous avons déjà proposé. Une bonne approximation consiste à prendre une expression de la forme $C_p = aT^3$ à partir de 0 K (Debye). Il faut aussi tenir compte de possibles changements d'état dans l'intervalle de température avec la prise en compte de chaleurs latentes. Il est clair que S(gaz) > S(liq) > S(sol), à cause d'un nombre d'états microscopiques décroissant.

Ce même raisonnement s'applique entre deux températures non nulles. Ainsi, connaissant l'entropie d'un système à température T_1, s'il a reçu une quantité de chaleur δq_{rev} pour atteindre une température T_2 selon un processus réversible en l'absence de travail autre que celui des forces de pression, nous avons :

$$S^0_{T_2} = S^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{\delta q_{rev}}{T}$$

et, à pression constante, avec $\delta q_{rev} = C^0_{\text{p}} \text{d}T$:

$$S^0_{T_2} = S^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C^0_{\text{p}} \text{d}T}{T}$$

Si, sur l'intervalle de température, C^0_{p} peut être considéré comme constante, il vient :

$$S^0_{T_2} = S^0_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{C^0_{\text{p}} \text{d}T}{T} = S^0_{T_1} + C^0_{\text{p}} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\text{d}T}{T} = S^0_{T_1} + C^0_{\text{p}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

On voit ici, à partir de la mesure de C^0_{p} à différentes températures, le moyen de calculer l'entropie. Si des changements d'état se produisent dans l'intervalle de température, il faudra prendre en compte la chaleur échangée.

Exemple

Calculons l'augmentation d'entropie d'une mole de gaz CO dont la température passe, sous pression constante, de 100 K à 200 K connaissant la capacité calorifique à pression constante $C^0_{\text{p}}(\text{CO}) = 29{,}3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (supposée constante dans l'intervalle de température). Il suffit d'écrire :

$$\Delta S^0_{200\text{K}}(\text{CO, g}) = \Delta S^0_{100\text{K}}(\text{CO, g}) + \int_{100}^{200} \frac{C^0_{\text{p}} \text{d}T}{T} = \Delta S^0_{100\text{K}}(\text{CO, g}) + C^0_{\text{p}} \ln \frac{200}{100}$$

soit une augmentation d'entropie de $C^0_{\text{p}} \ln 2 = 29{,}3 \times 0{,}693 = 20{,}31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



Variation d'entropie standard pour une réaction chimique

Appliquons les notions d'entropie aux réactions chimiques. La démarche sera semblable à celle suivie pour l'enthalpie de réaction ; à partir de la connaissance des entropies standard des réactifs et des produits, il sera aisé d'accéder à l'entropie standard de réaction.

1. L'entropie standard

Il est possible de calculer l'entropie à toute température, en tenant compte de toutes les évolutions que subit le corps simple ou le composé depuis le zéro absolu jusqu'à la température choisie (variation de la capacité calorifique avec la température, changement d'état). Si ce calcul est fait dans les conditions standard (p = 1 bar), nous accédons aux entropies standard.

Entropies standard S^0_{298K} en J · mol⁻¹ · K⁻¹ (p = 1 bar) à 298 K

C graphite	5,7	O_2 (g)	205
H_2O (l)	69,9	CH_4 (g)	186
H_2O (g)	188,8	C_2H_6 (g)	269
CO (g)	198	CH_3OH (l)	127
CO_2 (g)	214	C_2H_5OH (l)	161
H_2 (g)	131	CH_3COOH (l)	179

2. La réaction chimique

Comme pour la détermination de l'enthalpie de réaction, la variation d'entropie standard $\Delta_r S^0_T$ qui accompagne une réaction chimique à une température T, est donnée par la différence entre l'entropie standard à cette température des réactifs et celle des produits en tenant compte des coefficients stoechiométriques :

$$\Delta_r S^0_T = \sum_i \nu_i S^0_T(\text{produits } i) - \sum_j \nu_j S^0_T(\text{réactifs } j)$$

Exemple

Soit la réaction suivante, réalisée dans les conditions standard à 25 °C :

H_2 (g) + ½ O_2 (g) → H_2O (l)

Avec les entropies standard S^0_T (H_2, g) = 131 J · K⁻¹ · mol⁻¹, S^0_T (O_2, g) = 205 J · K⁻¹ · mol⁻¹, S^0_T (H_2O, l) = 69,9 J · K⁻¹ · mol⁻¹, la variation d'entropie de la réaction s'écrit :

$$\Delta_r S^0_T = S^0_T(H_2O, l) - \left[S^0_T(H_2, g) + \frac{1}{2} S^0_m(O_2, g)\right] = -163,6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La transformation voit son entropie décroître, $\Delta_r S_T^0 < 0$, ce qui est normal car le désordre a diminué pour la transformation de deux moles à l'état gazeux vers une mole à l'état liquide.

Quand le nombre de moles à l'état gazeux des produits est supérieur à celui des réactifs, le désordre augmente et la variation d'entropie est importante et positive. C'est l'inverse quand il y a plus de moles à l'état gazeux dans les réactifs.

Pour une réaction en phase solide, le changement d'entropie est faible car le niveau de désordre varie peu (la transformation allotropique du soufre entre deux formes cristallines, $S(\alpha) \rightarrow S(\beta)$, est associée à une variation d'entropie de seulement 0,67 J · mol^{-1} · K^{-1}).

Comme nous l'avons déjà mentionné, pour le cas où la réaction est un changement d'état caractérisé par une chaleur latente $\Delta_r H^0$ à la température T_r, nous avons :

$$\Delta_r S_{T_r}^0 = \frac{\Delta_r H_{T_r}^0}{T_r}$$

Quand la transformation est endothermique, le système reçoit de la chaleur pour se transformer. C'est le cas de la fusion (solide $\rightarrow$ liquide) et de la vaporisation (liquide $\rightarrow$ gaz). L'enthalpie de réaction $\Delta_r H_T^0$ est positive et ainsi, l'entropie de réaction $\Delta_r S_T^0$ est également positive. Il y a augmentation d'entropie, ce qui est normal car la transformation voit augmenter le désordre du système. Pour une transformation exothermique avec $\Delta_r H_T^0$ et $\Delta_r S_T^0$ négative (solidification), il y a abaissement de l'entropie du système qui devient plus ordonné.

Notons enfin qu'il ne faut pas confondre l'entropie absolue $S_T^0(\mathrm{A})$ d'un composé A avec l'entropie de sa réaction de formation $\Delta_f S_T^0(\mathrm{A})$ à la même température. Nous avons décrit les deux méthodes qui permettent d'accéder à ces grandeurs.



Fonctions d'énergie libre

Nous avons donné la condition d'évolution spontanée d'un système isolé. À partir de l'inégalité de Clausius $\mathrm{d}S - (\delta q/T) \geq 0$, examinons les deux processus spontanés, à température ou à pression constantes et introduisons deux nouvelles fonctions d'état. Le système est fermé et il peut échanger travail et chaleur avec le milieu extérieur.

1. Évolution spontanée d'un système réel

Lors d'une évolution à volume constant d'un système réel, donc d'une transformation irréversible mais qui peut être renversable, le transfert de chaleur s'écrit $\delta q_V = \mathrm{d}U$ et ainsi, avec l'inégalité de Clausius, nous avons :

$$\mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}U}{T} \geq 0$$

qui constitue le critère d'une évolution spontanée, soit encore : $T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U$.

Pour un processus à énergie interne constante, $\mathrm{d}U = 0$, il vient : $\mathrm{d}S_{U,V} \geq 0$.

(les indices U et V indiquent ce qui est constant) et donc la spontanéité d'évolution est associée à une augmentation de l'entropie (second principe).

Pour un processus à entropie constante, $\mathrm{d}S = 0$, le critère s'écrit : $\mathrm{d}U_{S,V} \leq 0$ et la spontanéité de l'évolution est associée à une diminution de l'énergie interne du système (analogie : la molécule H_2 existe car son énergie est abaissée par rapport à celle de deux atomes libres d'hydrogène).

Lors d'une évolution à pression constante, le transfert de chaleur s'écrit $\delta q_P = \mathrm{d}H$ (pas de production de travail autre que l'expansion) et ainsi :

$$\mathrm{d}S - \frac{\mathrm{d}H}{T} \geq 0$$

constitue le critère d'une évolution spontanée, soit encore : $T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}H$.

Pour un processus à enthalpie constante, $\mathrm{d}H = 0$, il vient : $\mathrm{d}S_{H,P} \geq 0$ et donc la spontanéité d'évolution est associée à une augmentation d'entropie (second principe). Pour un processus à entropie constante, $\mathrm{d}S = 0$, il vient : $\mathrm{d}H_{S,P} \leq 0$ et la spontanéité de l'évolution est associée à une diminution de l'enthalpie du système.

En fait, dans les deux cas, quand l'entropie du système reste constante, le critère de spontanéité porte sur l'énergie ou l'enthalpie avec leur diminution, mais alors, le système a nécessairement transmis de la chaleur au milieu extérieur dont l'entropie a, de ce fait, augmenté (principe de conservation).

2. Critères d'évolution spontanée

À partir de ces deux cas, à volume ou à pression constantes, pour lesquels les critères d'évolution spontanée peuvent être notés :

$$dU - TdS \leq 0 \quad \text{et} \quad dH - TdS \leq 0$$

nous pouvons introduire deux nouvelles grandeurs thermodynamiques, ainsi que leur variation pour une évolution à température constante, l'énergie libre de Helmholtz, F :

$$F = U - TS$$
$$dF = dU - TdS$$

et l'enthalpie libre ou énergie libre de Gibbs, G :

$$G = H - TS$$
$$dG = dH - TdS$$

et, à partir de l'inégalité de Clausius, les critères d'évolution spontanée s'écrivent alors pour une évolution à volume constant :

$$dF_{T,V} \leq 0$$

et pour une évolution à pression constante :

$$dG_{T,P} \leq 0$$



Énergie libre de Helmholtz, de Gibbs

1. L'énergie libre de Helmholtz, $F = U - TS$


Fiche 90

C'est une fonction d'état (car c'est une combinaison de fonctions d'état). À température et volume constants, l'évolution spontanée d'un système est contrôlée par : $dF_{T,V} < 0$, condition nécessaire à l'évolution s'il existe un chemin pour y parvenir. À l'équilibre, nous aurons : $dF_{T,V} = 0$.

L'évolution spontanée requiert un abaissement de U et une élévation de l'entropie. En fait, c'est le critère d'augmentation de l'entropie totale qui est pertinent. L'abaissement dU de l'énergie interne du système entraîne un transfert de chaleur au milieu extérieur. Si le bilan entropique fait intervenir dS, l'augmentation d'entropie du système, celui-ci a cédé l'énergie dU (< 0) sous forme de chaleur, au milieu extérieur, ce qui entraîne pour ce milieu une augmentation de son entropie :

$$dS_{ext} = \frac{-dU}{T}$$

En fait, c'est la somme des contributions entropiques du système et de l'extérieur, $dS + dS_{ext}$, qui se maximise lors de l'évolution et qui représente de manière pertinente le critère de spontanéité de l'évolution.



Le travail maximal que peut fournir le système est donné par $\delta w_{max} = dF$ pour une évolution réversible ($F = U - TS$, c'est-à-dire l'énergie interne diminuée de la contribution entropique qui se réalise sous la forme d'une agitation thermique désordonnée ne pouvant engendrer un travail par un mouvement coopératif des espèces). Pour le montrer pour un processus réversible, isotherme (T) et à volume constant ($dV = 0$), partant de $F = U - TS$, une étape conduit à :

$$dF = dU - TdS - SdT = dU - TdS$$

Comme $dU = \delta q_r + \delta w_r$ et que $\delta q_r = TdS$, il vient :

$$dF = TdS + \delta w_r - TdS = \delta w_r = \delta w_{max}$$

2. L'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre $G = H - TS$

L'enthalpie libre G ou fonction de Gibbs ou encore énergie libre de Gibbs est une fonction d'état liée à l'évolution du système et elle est très souvent utilisée pour les réactions chimiques effectuées à pression constante. Le critère d'évolution spontanée est : $dG_{T,P} \leq 0$.

À travers cette relation, comme pour l'énergie libre de Helmholtz, on distingue les deux critères d'évolution :

- **critère d'entropie maximale** : le système évolue vers l'état le plus probable ;
- **critère d'énergie minimale** : le système évolue vers l'état de plus basse enthalpie c'est-à-dire l'état le plus stable ;
- et le cas général est un compromis. Comme $G = H - TS$ avec H en $J \cdot mol^{-1}$, S en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ et T en K, G s'exprime en $J \cdot mol^{-1}$.

Le cas d'une réaction exothermique est simple à envisager. L'évolution spontanée du système requiert une augmentation de son entropie et, du fait du caractère exothermique de la réaction, le système abaisse son enthalpie lors du transfert de chaleur au milieu extérieur dont l'entropie croît.

Le cas d'une évolution endothermique est moins évident car une telle transformation est associée à une augmentation de l'enthalpie dH. Or, des réactions endothermiques spontanées existent. Pour l'admettre, il faut que l'accroissement d'entropie $T\mathrm{d}S$ soit suffisamment important pour surpasser la contribution enthalpique défavorable. De plus, le transfert de chaleur de l'extérieur vers le système dH conduit à une diminution de l'entropie du milieu extérieur $\mathrm{d}S_{ext} = -\mathrm{d}H/T$ qui doit être aussi surpassée par l'élévation de l'entropie du système.

On peut montrer qu'à température et pression constantes, le travail maximal que le système peut fournir, autre que celui d'expansion, $\delta w_{supp,max}$, est donné par $\delta w_{supp,max} = \mathrm{d}G$ (par exemple, un travail électrique).

Partant de $\mathrm{d}H = U + pV$, $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV)$ et partant de $G = H - TS$, $\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - \mathrm{d}(TS)$, il vient, en tenant compte de $\mathrm{d}U = \delta q_r + \delta w_r$, de $\delta q_r = T\mathrm{d}S$ et enfin de $\mathrm{d}T = 0$ et $\mathrm{d}p = 0$:

$$\mathrm{d}G = T\mathrm{d}S + \delta w_r + p\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S = \delta w_r + p\mathrm{d}V$$

Comme le travail δw_r se compose du travail exercé contre les forces de pression $-p\mathrm{d}V$ et d'un travail additionnel qui peut être récupéré $\delta w_{supp,max}$, nous avons bien le résultat cherché :

$$\delta w_{supp,max} = \mathrm{d}G$$

fiche 92 L'énergie libre standard de Gibbs de réaction

L'énergie libre de Gibbs est une fonction d'état. Son évolution entre deux états ne dépend pas du chemin suivi, mais des deux seuls états. Pour une réaction chimique, nous allons calculer la variation d'énergie libre de Gibbs associée à la réaction.
Beaucoup de réactions se faisant à pression constante, l'énergie libre de Gibbs est très utilisée. Avec les entropies et enthalpies standard de réaction, la variation d'énergie libre de Gibbs est :

$$\Delta_r G_T^0 = \Delta_r H_T^0 - T\Delta_r S_T^0$$

et s'obtient par mole, à partir des énergies libres de Gibbs molaires de formation des produits et des réactifs dans leur état standard à la température de la réaction.

1. L'énergie libre de Gibbs de formation

Ce sont seulement les variations de l'énergie libre qui sont significatives, néanmoins, il est intéressant d'avoir pour les corps simples et composés des données sur cette grandeur thermodynamique. Nous allons en fait les obtenir pour une réaction chimique, celle de leur formation. Rappelons que la formation consiste à créer le composé, dans les conditions standard à la température *T*, à partir de ses éléments constitutifs, pris dans leur état de référence. Elles s'expriment en $kJ \cdot mol^{-1}$. Il en résulte que les énergies libres de formation, $\Delta_f G_T^0(X)$, sont nulles pour les éléments chimiques et non nulles pour les composés. Le tableau suivant donne quelques exemples.

Énergie libre de Gibbs standard de formation $\Delta_f G^0$ à 298 K ($kJ . mol^{-1}$)

H_2O (l)	-237,1	CH_4 (g)	-50,7
H_2O (g)	-228,6	C_2H_4 (g)	68,2
HCl (g)	-95,3	C_6H_6 (l)	124,3
NaCl (s)	-384,1	CH_3OH (l)	-162
NO_2 (g)	51,31	C_2H_5OH (l)	- 74,8
CO_2 (g)	-394,4	CH_3COOH (l)	-390

2. L'énergie libre de Gibbs standard de réaction

De manière similaire aux autres calculs thermodynamiques sur les réactions chimiques, l'énergie libre standard de réaction s'obtient en soustrayant de la somme des contributions des produits de réaction, la somme des contributions des réactifs :

$$\Delta_r G_T^0 = \sum_{\text{produits } i} \nu_i \Delta_f G_T^0(i) - \sum_{\text{réactifs } j} \nu_j \Delta_f G_T^0(j)$$

Selon les données disponibles, nous effectuons ce calcul soit à partir des énergies libres standard de formation des composés, soit à partir des enthalpies et des entropies de formation.

Exemple

Soit la réaction de formation de l'eau H_2 (g) + ½ O_2 (g) → H_2O (l) et les données thermodynamiques sur les réactifs et le produit :

$$\Delta_f H^0_{298K}(H_2, g) = 0 \qquad S^0_{298K}(H_2, g) = 130{,}7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0_{298K}(O_2, g) = 0 \qquad S^0_{298K}(O_2, g) = 205{,}1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^0_{298K}(H_2O, l) = -285{,}8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \qquad S^0_{298K}(H_2O, l) = 69{,}9 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

L'entropie de la réaction est donnée par :

$$\Delta_r S^0_{298K} = S^0_{298K}(H_2O, l) - S^0_{298K}(H_2, g) - 1/2\ S^0_{298K}(O_2, g)$$
$$= -163{,}35 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

et il y a une décroissance de l'entropie, c'est-à-dire une augmentation de l'ordre ce qui est attendu pour une réaction chimique où interviennent 1,5 mole de gaz pour les réactifs et 1 mole de liquide pour le produit.

L'énergie libre de Gibbs de réaction, $\Delta_r G^0_{298K} = \Delta_r H^0_{298K} - T\,\Delta_r S^0_{298K}$, requiert le calcul de $\Delta_r H^0_{298K}$:

$$\Delta_r H^0_{298K} = \Delta_f H^0_{298K}(H_2O, l) - \Delta_f H^0_{298K}(H_2, g) - 1/2\ \Delta_f H^0_{298K}(O_2, g)$$

Comme H_2 et O_2 sont des corps simples, leur enthalpie de formation est nulle. Il vient :

$$\Delta_r H^0_{298K} = \Delta_f H^0_{298K}(H_2O, l) = -285{,}8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G^0_{298K} = -285{,}8 - 298 \times (-163{,}35\ 10^{-3}) = -237{,}1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

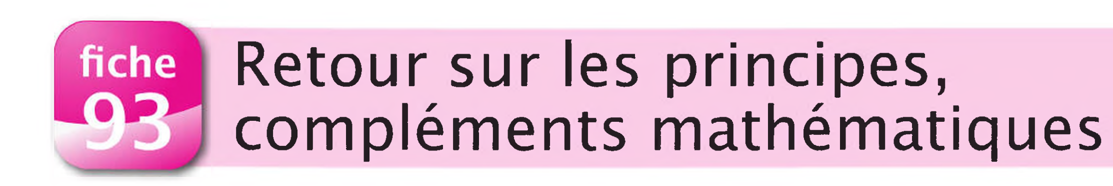
qui est négatif, ce qui confirme le caractère spontané de la réaction. Par contre, la réaction inverse, de décomposition de l'eau, est associée à une énergie libre de réaction positive (propriété des fonctions d'état, son énergie libre de réaction est l'opposée de celle calculée). Donc cette réaction n'est pas spontanée et ne se produit pas (l'électrolyse de l'eau qui réalise cette transformation demande l'utilisation de l'énergie électrique pour y parvenir).

Une autre façon de procéder part des valeurs des énergies libres de Gibbs standard de formation pour les réactifs et produits :

$$\Delta_r G^0_{298K} = \Delta_f G^0_{298K}(H_2O, l) - \Delta_f G^0_{298K}(H_2, g) - 1/2\ \Delta_f G^0_{298K}(O_2, g)$$

Comme H_2 et O_2 sont des corps simples, leur énergie libre de formation est nulle, il reste $\Delta_f G^0_{298K}(H_2O, l) = -237{,}1$ kJ · mol^{-1} et ainsi, nous retrouvons la même énergie libre de réaction :

$$\Delta_r G^0_{298K} = \Delta_f G^0_{298K}(H_2O, l) = -237{,}1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



fiche 93 Retour sur les principes, compléments mathématiques

1. L'énergie interne

Nous avons $U = q + w$, fonction d'état, ce que ne sont pas la chaleur et le travail, et $\mathrm{d}U = \delta q + \delta w$. Pour un processus réversible agissant sur un système fermé (donc de composition constante), avec aucun autre travail que celui d'expansion $\delta w_{rev} = -p\mathrm{d}V$ et, par suite de la définition de l'entropie $\delta q_{\text{rev}} = T\mathrm{d}S$, il vient : $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$ qui est une différentielle totale exacte. Nous pouvons écrire pour cette fonction :

$$U(S, V) : \mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \mathrm{d}V$$

par comparaison, il vient :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \qquad \text{et} \qquad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$$

Ainsi, pour un système évoluant à volume constant, la température est le rapport des accroissements de l'énergie interne et de l'entropie. Nous pouvons aussi déduire la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

2. L'enthalpie

Avec $H = U + pV$, la différentielle s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}H &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \\ &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p \end{aligned}$$

soit : $\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$

3. L'énergie libre de Helmholtz

Avec $F = U - TS$, la différentielle s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}F &= \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \\ &= T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \end{aligned}$$

soit : $\mathrm{d}F = S\mathrm{d}T + p\mathrm{d}V$

4. L'énergie de Gibbs (enthalpie libre)

Avec $G = H - TS$, la différentielle s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathrm{d}G &= \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \\ &= T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T \end{aligned}$$

soit : $\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p + S\mathrm{d}T$

Avec la relation de Maxwell :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$$

Nous pouvons écrire pour cette fonction $G(p,T)$, la différentielle totale exacte :

$$\mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}V$$

où p et T sont des paramètres maîtrisables en chimie et, en déduire par identification :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V \text{ et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$$

Comme S est positif, G diminue quand T augmente (à p et composition constantes) et comme $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ devient plus négatif quand S croît, la décroissance de G avec la température est d'autant plus importante que l'entropie est grande (l'énergie de Gibbs d'un gaz est plus sensible à la température que celle d'un solide).

Comme V est positif, G augmente toujours avec la pression (à composition et température constantes).

Influence de la température

Avec $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$ et $-S = \frac{G-H}{T}$, il vient :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p + G\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T}\right]$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T} = -\frac{H}{T}$$

$$\text{soit : } \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right)\right]_p = \frac{1}{T}\left(-\frac{H}{T}\right) = -\frac{H}{T^2} \text{ ou } \left[\frac{\partial\left(\frac{G}{T}\right)}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2}$$

l'équation de Gibbs-Helmholtz pour les transformations à p constante.

Pour une transformation entre deux états 1 et 2, nous avons $\Delta G_{1\to 2} = G_2 - G_1$ soit :

$$\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G_{1\to 2}}{T}\right)\right]_p = -\frac{\Delta H_{1\to 2}}{T^2}$$

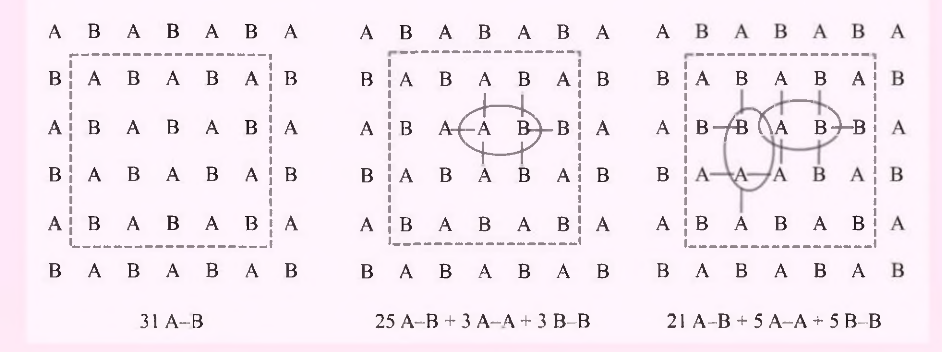
La connaissance de la variation d'enthalpie du système qui se transforme permet d'accéder à la variation d'énergie libre avec la température.



Transformation ordre-désordre

Dans un métal pur A, tous les sites atomiques sont occupés par le même type d'atome. Or, les éléments métalliques forment facilement des solutions solides, ici le métal A avec le métal B. Cela signifie que dans un certain domaine de composition, sur l'ensemble des sites du cristal A, la structure étant inchangée, les atomes de deux éléments métalliques A et B différents vont se distribuer. Cette distribution peut être aléatoire et l'alliage est désordonné ; au contraire, l'occupation des sites peut être parfaitement organisée et l'alliage est ordonné. Ces alliages peuvent présenter une transformation structurale ordre-désordre. L'alliage est ordonné à basse température et désordonné à haute température.

Prenons le cas à deux dimensions d'un alliage binaire stœchiométrique AB ordonné, tel que chaque atome possède en premiers voisins (quatre liaisons) des atomes de l'autre espèce. Les atomes A occupent tous les sites d'un sous réseau, les atomes B sont sur un autre sous réseau. Cela signifie que la formation de liaisons hétéroatomiques A–B est favorisée par rapport aux liaisons homoatomiques A–A et B–B. L'énergie de liaison d'une paire hétéroatomique A–B de premiers voisins est donc plus basse que la moyenne des énergies de liaisons homoatomiques de premiers voisins A–A et B–B : $\varepsilon = E_{A-B} - \frac{1}{2}(E_{A-A} + E_{B-B}) < 0$. À 0 K, l'état de base de l'alliage est parfaitement ordonné, il y a une seule configuration possible (figure ci-dessous à gauche).



La contribution à l'énergie libre de Gibbs, $G = H - TS$, de l'entropie de configuration est « doublement » nulle ($T = 0$ K et de plus $S = k_B \ln\Omega = k_B \ln 1 = 0$). La stabilisation de la solution solide vient de ce que toutes les liaisons interatomiques sont favorables car hétéroatomiques, c'est la contribution enthalpique, H, à G.

Dès que la température s'élève, des fluctuations thermiques sont engendrées au sein de l'alliage et des fautes d'ordre vont se produire et ce, d'autant plus que la température est élevée. Des atomes de chaque espèce vont quitter le sous réseau qu'ils occupaient à 0 K pour s'installer sur l'autre sous réseau. De ce fait des liaisons homoatomiques se forment au détriment des liaisons hétéroatomiques. Ces fautes vont élever l'enthalpie de l'alliage (contribution défavorable pour l'énergie libre de Gibbs) mais en même temps, le nombre de microétats va augmenter et donc l'entropie de configuration va devenir non nulle ce qui est favorable et stabilise l'énergie libre de Gibbs (figure au centre ci-dessous, une seule paire A–B s'échange, mais chacune des 31 paires incluses dans le rectangle en pointillé aurait pu y parvenir). La déstabilisation enthalpique de l'alliage est équilibrée par le gain entropique associé à la diminution de l'ordre. Remarquons aussi que le coût d'une faute supplémentaire diminue quand l'alliage a un ordre moins bon. Dans la figure, nous avons noté le nombre de paires à l'intérieur du rectangle. Le coût de la première faute est donc (par différence) de 6ε. Ajouter une seconde faute ne coûte plus que 4ε.

Partant à 0 K d'un alliage parfaitement ordonné, l'élévation de température provoque l'apparition de fautes d'ordre, l'alliage est moins bien ordonné. Le coût énergétique des fautes d'ordre diminue au fur et à mesure que le système devient de moins en moins ordonné. Quant le coût d'une faute supplémentaire devient nul, l'alliage est désordonné.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

5.1 L'évolution d'une fonction d'état entre un état initial et un état final dépend :
- ❑ **a.** uniquement des états initial et final
- ❑ **b.** du chemin de transformation
- ❑ **c.** uniquement de l'état final

5.2 La force s'exprime par :
- ❑ **a.** le produit de la masse par la vitesse
- ❑ **b.** le quotient de la masse par la vitesse
- ❑ **c.** le produit de la masse par le taux de variation de la vitesse

5.3 Quand un système reçoit de la chaleur du milieu extérieur, les espèces de ce milieu extérieur vont :
- ❑ **a.** conserver la même agitation
- ❑ **b.** augmenter leur agitation
- ❑ **c.** diminuer leur agitation

5.4 Le travail d'une force s'exprime par :
- ❑ **a.** le produit de la force par sa vitesse d'action
- ❑ **b.** le produit de la force par la distance sur laquelle elle s'exerce
- ❑ **c.** le produit de la force par son accélération

5.5 L'expansion libre d'un gaz dans une enceinte sous vide conduit un travail :
- ❑ **a.** nul
- ❑ **b.** positif
- ❑ **c.** négatif

5.6 Pour une transformation à pression constante, la chaleur mise en jeu est égale à :
- ❑ **a.** la variation d'énergie interne du système
- ❑ **b.** la variation de l'entropie du système
- ❑ **c.** la variation de l'enthalpie du système

5.7 Lorsqu'un gaz est comprimé par un piston, l'entropie :
- ❑ **a.** augmente
- ❑ **b.** diminue
- ❑ **c.** ne varie pas

5.8 À 0 kelvin, l'entropie d'un corps simple est :
- ❑ **a.** nulle
- ❑ **b.** positive
- ❑ **c.** négative

5.9 Lorsqu'une réaction qui libère un gaz se produit dans un récipient ouvert à l'atmosphère extérieure, la réaction se fait :
- ❑ **a.** adiabatiquement
- ❑ **b.** à pression constante
- ❑ **c.** à volume constant

5.10 Si nous comparons les capacités calorifiques molaires pour un système gazeux chauffé à pression ou à volume constants, nous avons :
- ❑ **a.** $C_p > C_v$
- ❑ **b.** $C_p = C_v$
- ❑ **c.** $C_p < C_v$

Réponses

5.1 **a.** Différence entre sa valeur pour l'état final et celle pour l'état initial.

5.2 **c.** $F = m\,\gamma = m\,(dv/dt)$

5.3 **c.** L'énergie du milieu extérieur ayant diminué, l'agitation des espèces est moindre.

5.4 **b.** Le produit de la force par la distance sur laquelle elle s'exerce est le travail de la force, c'est à dire l'énergie.

5.5 **a.** Avec $p_{ext} = 0$, le travail est nul.

5.6 **c.** $H = U + pV$

$\Delta H = \Delta U + p\Delta V + V\Delta p = \Delta U + p\Delta V = q_p + w + p\Delta V = q_p - p\Delta V + p\Delta V = q_p$.

5.7 **b.** Le piston agissant impose un déplacement coopératif des espèces et donc cela diminue le nombre de configuration et l'entropie décroît.

5.8 **a.** Le corps pur est parfaitement ordonné, une seule configuration conduit à une entropie nulle.

5.9 **b.** La pression pour la réaction est la pression atmosphérique.

5.10 **a.** Car $C_p - C_v = R$.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 481).

5.1 8 g de CO_2 gazeux (masse molaire 44) sont enfermés dans une enceinte de 4 L à la température de 600 K. Quelle est la pression du gaz ?

5.2

a) Quel est le nombre de moles d'hydrogène, considéré comme un gaz parfait, dans une enceinte de volume 100 L sous une pression de 200 atm à une température de 293 K ?

b) Quel volume est occupé par le gaz quand la pression est ramenée à 1 atm, à la même température ?

c) Quelle pression est atteinte quand la température du gaz dans l'état correspondant à la question 5.2a) est portée à 350 K ? Rappelons que 1 atm = $1{,}013 \times 10^5$ Pa.

5.3 On introduit du méthane gazeux dans une enceinte de 1 L à la pression de 1 atm puis on complète le remplissage avec de l'oxygène jusqu'à atteindre une pression totale de 20 atm à la température de 293 K. Calculer pour chaque gaz la pression partielle, la fraction molaire et le nombre de moles.

5.4

a) Dans une enceinte contenant 1 kg d'eau à 20 °C, on ajoute 500 g de cuivre à 500 °C. La température de l'eau s'élève jusqu'à 41 °C. Connaissant la capacité calorifique de l'eau, $C(H_2O, l) = 75{,}348\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, calculer celle du cuivre, par kilogramme et par mole.

b) Si nous ajoutons à nouveau 500 g de cuivre à 500 °C, quelle est la température finale T_F atteinte ?

5.5 180 g de glace à – 30 °C demandent 544,226 kJ pour être transformés en vapeur à 100 °C. Connaissant :

– la capacité calorifique de la glace $C(H_2O, s) = 37{,}62\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,

– la chaleur de fusion de la glace $L_f(H_2O, s) = 6{,}025\ kJ \cdot mol^{-1}$,

– la capacité calorifique de l'eau liquide $C(H_2O, l) = 75{,}29\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,

calculer la chaleur latente de vaporisation de l'eau $L_v(H_2O, l)$, la pression étant de 1 atm.

5.6 On fait bouillir à 100 °C, 1 kg d'eau sous une pression de 1 atm. La formation de la vapeur d'eau s'accompagne d'une augmentation de volume. On désigne par volume massique de la vapeur d'eau dans ces conditions, le volume occupé par 1 kg de vapeur, $V(H_2O, g) = 1{,}673\ m^3 \cdot kg^{-1}$. Le volume massique de l'eau à l'état liquide est $V(H_2O, l) = 10^{-3}\ m^3 \cdot kg^{-1}$. Calculer le travail exercé par le système contre la force de pression. Le comparer à celui exercé quand l'expérience est conduite sous vide.

5.7 Une enceinte cylindrique fermée par un piston dont la section a une aire de 2 dm^2, contient un gaz. On exerce une pression de $2 \cdot 10^5$ Pa pour comprimer le gaz et le piston s'enfonce de 5 mm. Calculer le travail reçu par le système. Quelle est la force qui s'exerce sur le piston ?

5.8 Un ressort s'allonge de 15 cm sous l'action d'une force appliquée de 60 N. Calculer le travail reçu par le ressort.

5.9 Une enceinte de volume $V_1 = 100$ L sous une pression $P_1 = 1$ atm, à 25 °C est occupée par un gaz parfait. Le gaz est comprimé de façon isotherme selon deux protocoles irréversibles. Pour le premier, la pression passe de manière instantanée à la valeur $P_3 = 100$ atm. Le second se fait en deux étapes, passage instantané de P_1 à la pression $P_2 = 50$ atm ensuite, passage instantané de P_2 à P_3. Calculer et discuter le travail de compression reçu par le système selon les deux protocoles. Calculer les volumes pour les différentes pressions.

5.10 Partant d'un gaz supposé parfait avec $n = 4{,}09$ moles à 298 K et sous $p_1 = 100$ atm, nous réalisons sa détente dans des conditions isothermes jusqu'à une pression finale $p_2 = 1$ atm, selon deux protocoles. Le premier se fait dans des conditions réversibles, avec une détente très lente qui approche des conditions d'équilibre. Le second se fait irréversiblement avec une détente brutale. Calculer et comparer le travail fourni par le système pour les deux protocoles.

5.11 Connaissant les enthalpies standard de formation suivantes :
$\Delta_f H^0_{298K}(CO_2, g) = -393{,}1\ kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta_f H^0_{298K}(CH_4, g) = -74{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$ et $\Delta_f H^0_{298K}(H_2O, g) = -241{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$

ainsi que l'enthalpie standard de la réaction chimique

$CO_2\ (g) + 4H_2\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + 2H_2O\ (g)$, $\Delta_r H^0_{298K}(\text{réaction}) = -164{,}5\ kJ \cdot mol^{-1}$, en déduire l'enthalpie standard de formation de H_2, $\Delta_f H^0_{298K}(H_2, g)$.

5.12 Avec l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^0_{298K}(CO, g) = -110{,}4\ kJ \cdot mol^{-1}$ et les données de l'exercice précédant, calculer l'enthalpie standard de réaction de :

$$CO\ (g) + 3H_2\ (g) \rightarrow CH_4\ (g) + H_2O\ (g)$$

5.13

a) Calculer l'enthalpie standard molaire (par mole) de formation de la vapeur d'eau H_2O (g) à 298 K, connaissant l'enthalpie standard de formation de l'eau liquide H_2O (l) à 298 K $\Delta_f H^0_{298K}(H_2O, l) = -285{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$ et l'enthalpie standard de vaporisation de H_2O (l) à 298 K $\Delta_v H^0_{298K}(H_2O, l) = 44\ kJ \cdot mol^{-1}$.

b) Calculer l'enthalpie standard de formation de la vapeur d'eau à 398 K, connaissant les capacités calorifiques à pression constante :

- $C_p(H_2O, g) = 30{,}1\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,
- $C_p(H_2, g) = 29{,}3\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,
- $C_p(O_2, g) = 25{,}5\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

5.14

a) Calculer la variation d'énergie interne associée à la fusion d'une mole d'eau H_2O (s) à 0 °C et sous 1 atm. On donne l'enthalpie standard de fusion $\Delta_f H^0_{273K}(H_2O, s) = 6\ kJ \cdot mol^{-1}$ et les volumes molaires (volume occupé par une mole d'eau dans l'état précisé) de $19{,}6 \cdot 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}$ pour la glace et de $18 \cdot 10^{-6}\ m^3 \cdot mol^{-1}$ pour l'eau liquide.

b) Refaire le même calcul pour la vaporisation de l'eau H_2O (l) à 100 °C sous 1 atm. On donne alors l'enthalpie standard de vaporisation $\Delta_v H^0_{373K}(H_2O, l) = 40{,}6\ kJ \cdot mol^{-1}$ et le volume molaire de $3{,}06 \cdot 10^{-2}\ m^3 \cdot mol^{-1}$ pour la vapeur d'eau.

5.15 Une mole de gaz parfait passe d'un état initial p_1, V_1, T_1 à un état final p_2, V_2, T_2. Dans le cas d'un chauffage à volume constant (on note C_v la capacité calorifique) suivi d'une détente, soit dans le vide, soit contre une pression extérieur p_2, calculer, dans les deux cas, q, w et ΔU.

5.16 Calculer l'enthalpie de réaction $\Delta_r H^0_{298K}$ dans les conditions standard à 298 K pour la réaction :

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$$

connaissant les enthalpies de réaction :

$\Delta_{r1}H^0_{298K} = -296{,}6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $S(s) + O_2(g) \rightarrow SO_2(g)$

et $\Delta_{r2}H^0_{298K} = -395 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour $S(s) + 3/2O_2(g) \rightarrow SO_3(g)$.

5.17 Calculer l'énergie de liaison à 298 K et sous une atmosphère des liaisons soufre-oxygène dans SO_2. On donne :

- $\Delta_f H^0_{298K}(SO_2, g) = -296{,}6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- $\Delta_{sub} H^0_{298K}(S, s) = 222{,}6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\Delta_l H(O_2) = -497{,}4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.18 La réaction de combustion $CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(l)$ possède une enthalpie dans les conditions standard à 298 K de $\Delta_r H^0_{298K} = -889{,}5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer cette enthalpie de réaction à 398 K, connaissant les capacités calorifiques à pression constante :

- $C_p(CH_4, g) = 55{,}18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
- $C_p(O_2, g) = 31{,}8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
- $C_p(CO_2, g) = 46{,}9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $C_p(H_2O, g) = 38{,}5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,
- enthalpie de vaporisation de l'eau $\Delta_v H^0_{298K}(H_2O, l) = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.19 Montrer que l'enthalpie d'un gaz parfait ne dépend que de la température.

5.20 Calculer l'enthalpie de combustion $\Delta_{c1}H^0$ de la réaction :

(1) $CH_3CH_2OH(l) + O_2(g) \rightarrow CH_3COOH(l) + H_2O(l)$

connaissant les enthalpies de combustion des réactions :

(2) $CH_3CH_2OH(l) + 3O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(l)$, $\Delta_{c2}H^0 = -1\,368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et

(3) $CH_3COOH(l) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$, $\Delta_{c3}H^0 = -874 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.21 Calculer l'enthalpie standard à 298 K, $\Delta_r H^0_{298K}$, de la réaction

C(diamant) $\rightarrow$ C(graphite) connaissant celles des deux réactions :

C(diamant) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_{r1}H^0_{298K} = -395{,}01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

et C(graphite) + $O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$ $\Delta_{r2}H^0_{298K} = -393{,}13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.22 Quelle est la variation d'entropie associée au refroidissement de 180 g d'eau de 100 °C à 25 °C ? On donne $C_p(H_2O, l) = 75{,}29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

5.23 Quand n moles d'un composé passent selon un processus réversible de la température T_1 à T_2, à pression constante, la variation infinitésimale d'enthalpie est notée $dH = nC_p dT$ et la variation d'entropie $dS = \frac{\delta q_r}{T} = \frac{nC_p dT}{T}$. Exprimer la variation d'entropie quand, sur l'intervalle de température, la capacité calorifique à pression constante varie et s'exprime par $C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$.

Fiche
QCM
Exercices
5. Thermodynamique

5.24 Connaissant dans les conditions standard l'entropie de H_2 (g) à 298 K, $S^0_{298K}(H_2, g) = 130{,}4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ et sa capacité calorifique à pression constante, $C_p = 28{,}8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, calculer l'entropie à 600 K (on suppose que la capacité calorifique reste constante sur l'intervalle de température).

5.25 Calculer la variation d'entropie standard associée à la réaction :

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

connaissant les entropies standard à 298 K :

- $S^0(CH_4, g) = 186\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,
- $S^0(O_2, g) = 205\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,
- $S^0(CO_2, g) = 214\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,
- $S^0(H_2O, g) = 189\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

Calculer cette variation d'entropie dans le cas où l'eau est formée à l'état liquide, avec $S^0(H_2O, l) = 70\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

5.26 Calculer l'entropie standard de l'eau (g) à 473 K, connaissant celle de l'eau (l) à 298 K, $S^0_{298K}(H_2O, l) = 69{,}8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ et avec $C_p(H_2O, l) = 75{,}2\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $C_p(H_2O, g) = 33{,}4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $\Delta_v H^0_{393K}(H_2O, l) = 40\ kJ \cdot mol^{-1}$.

5.27 Un système fermé peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur. Le critère de spontanéité pour une réaction chimique est un abaissement de l'énergie libre. Prenons un exemple. L'énergie libre de Gibbs (ou enthalpie libre) standard de formation de l'eau, à calculer, s'obtient à partir de la réaction chimique où ses éléments constitutifs sont les réactifs :

$$H_2(g) + 1/2O_2(g) \rightarrow H_2O(l).$$

À 298 K, nous avons :

$\Delta_f H^0_{298K}(H_2, g) = \Delta_f H^0_{298K}(O_2, g) = 0$, $S^0_{298K}(H_2, g) = 130\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$,

$S^0_{298K}(O_2, g) = 205\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$, $S^0_{298K}(H_2O, l) = 69{,}9\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$.

5.28 Un système isolé n'a aucun échange avec le milieu extérieur. Le critère de spontanéité pour qu'une évolution de ce système se produise est qu'elle soit associée à une augmentation de l'entropie. Prenons l'exemple de la détente d'un gaz parfait. Dans des conditions isothermes et réversibles, un gaz parfait (1 mole) contenu dans une enceinte isolée du milieu extérieur voit son volume passer de 1 à 10 L. Calculer la variation d'entropie.

5.29 À la réaction d'hydrogénation de l'éthylène en éthane $C_2H_4 + H_2 \rightarrow C_2H_6$ est associée une chaleur d'hydrogénation que l'on se propose de calculer à partir des chaleurs de combustion suivantes :

(1) $C_2H_4 + 3\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ H_2O\ (l)$ $\qquad \Delta_{c1}H^0 = -1\ 386\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

(2) $C_2H_6 + 7/2\ O_2 \rightarrow 2\ CO_2 + 3\ H_2O\ (l)$ $\qquad \Delta_{c2}H^0 = -1\ 540\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

(3) $H_2 + ½\ O_2 \rightarrow H_2O\ (l)$ $\qquad \Delta_{c3}H^0 = -286\ kJ{\cdot}mol^{-1}$

Chapitre 6

Les états de la matière



Objectifs

Dans les fiches 94 à 100, nous abordons quelques généralités sur les états gazeux, liquide et solide de la matière. Nous définissons les critères qui caractérisent chaque phase et les équilibres qui permettent de passer de l'une à l'autre. Nous donnons un aperçu de la théorie cinétique des gaz qui permet de retrouver les grandes lois macroscopiques, en particulier la loi de Boyle-Mariotte, à partir des chocs moléculaires. Chaque état est ensuite décrit avec ses lois propres. Les changements des phases et la loi de variance ($v = c + 2 - f$) sont étudiés à l'aide d'exemples.

Dans un second temps nous étudions l'état cristallin (fiches 101 à 106) à partir de la description des réseaux de Bravais. L'accent est mis sur les réseaux cubiques et hexagonaux.

Les fiches 105 et 106 donnent des exemples de solides covalents (carbone en particulier) et ioniques (minéraux).

Les bonus web sur www.chimie-generale.net

Testez vos connaissances sur ce chapitre avec le quiz en ligne corrigé et commenté !
Retrouvez des figures en couleurs de surfaces d'oxyde et de métal.



Généralités sur les états de la matière

1. Notions de phase et d'état

Un état de la matière est défini par la manière dont ses composants obéissent aux grandes lois de la physico-chimie. Il est caractérisé avant tout par sa cohérence. Il faut distinguer la notion d'état de la notion de phase. Pour un composé donné, une phase consiste en un domaine d'existence et de stabilité, dans certaines conditions de température et de pression. Un milieu donné peut être constitué par plusieurs phases. Par exemple, un liquide peut être constitué de deux phases non miscibles.

On distingue trois états courants de la matière : gaz, liquide, solide. Signalons cependant des états intermédiaires que nous n'étudions pas dans cette partie.

• **Plasma** Un tel état est observé à très haute température. Il est de ce fait constitué par des ions ou des fragments moléculaires radicalaires ou ionisés. Cet état n'est pas observé dans les conditions usuelles de la chimie.

Fiche 184

• **État mésomorphe** C'est un état organisé intermédiaire entre un solide et un liquide. On l'appelle souvent « **cristal liquide** ».

Fiche 100

• **État supercritique** Il est intermédiaire entre un liquide et un gaz.

2. L'état gazeux

Un gaz est un fluide homogène. Il n'a pas de forme définie, il adopte celle de son contenant et tend à se disperser spontanément. De faible masse volumique et de faible viscosité, il est compressible. Il est caractérisé par la grande mobilité de ses composants qui sont généralement des molécules neutres, faiblement liées.



Le **brouillard**, constitué de gouttelettes d'eau, n'est pas un gaz, il est hétérogène : il contient plusieurs phases : des molécules gazeuses constituant l'air et des gouttes liquides (on l'appelle aussi **aérosol**).
Un **gaz stable** est composé de molécules neutres, il ne comporte généralement pas de composants ionisés.

3. L'état liquide

Un liquide n'a pas de forme propre. Il est très aisément déformable mais pratiquement incompressible. Il transmet la pression si cette dernière n'est pas trop élevée. Dans un liquide, les molécules sont liées entre elles par des liaisons de van der Waals et éventuellement des liaisons hydrogène, selon la nature des composants. À température fixée, une masse donnée de liquide occupe un volume déterminé.

Un liquide peut contenir des substances variées en mélange, certaines pouvant être ionisées, comme le mélange eau + HCl. Il est alors conducteur de l'électricité.

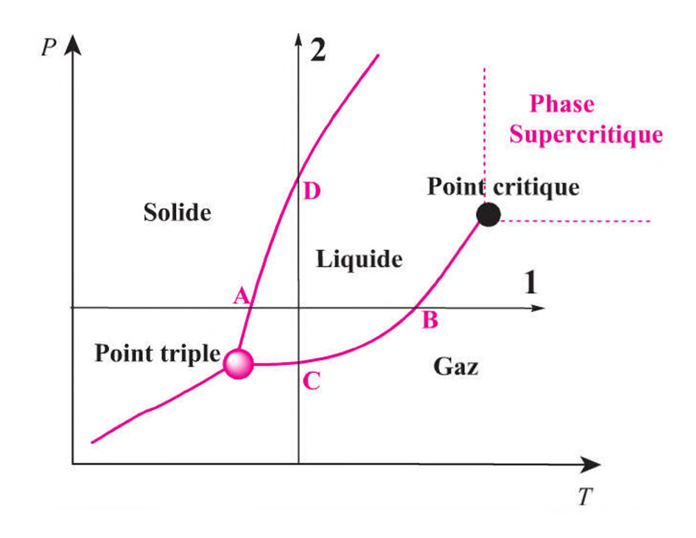
Un système à l'état liquide peut contenir plusieurs phases non miscibles (eau + huile par exemple).

4. L'état solide

Un solide se présente sous une forme rigide, de volume fixe. Ses composants sont fixes dans l'espace. Il est difficilement déformable et pratiquement incompressible. Il peut être composé de molécules neutres ou d'ions. Un solide hétérogène peut également présenter plusieurs phases. Il peut être conducteur de l'électricité, isolant ou semi-conducteur selon la nature de ses composants.

5. Coexistence des différentes phases d'un composé

Pour un volume donné de matière, les domaines d'existence observés dépendent des conditions extérieures imposées, température et pression. La figure suivante est utilisée de diverses façons dans les fiches de cette partie. Elle présente l'ensemble des caractéristiques générales.



Imaginons un premier type de parcours, réversible, à pression constante, noté 1. À très basse température, le corps se présente dans une phase solide. En augmentant T, nous passons en A du solide au liquide (fusion, solidification en sens inverse). En B, le liquide entre en ébullition (condensation en sens inverse). Au-delà de B, le système est gazeux.


Fiche 100

Au cours du trajet noté 2, à T constante, nous passons de la phase gazeuse à la phase liquide (en C), puis solide en D. Le passage direct de la phase solide à la phase gazeuse s'appelle **sublimation** (le processus inverse est appelé **déposition**).


Exercice 6.7



Au **point triple**, les trois phases coexistent.
Au-delà du **point critique**, le système se trouve dans une phase supercritique : ce n'est ni un gaz, ni un liquide mais une phase intermédiaire.



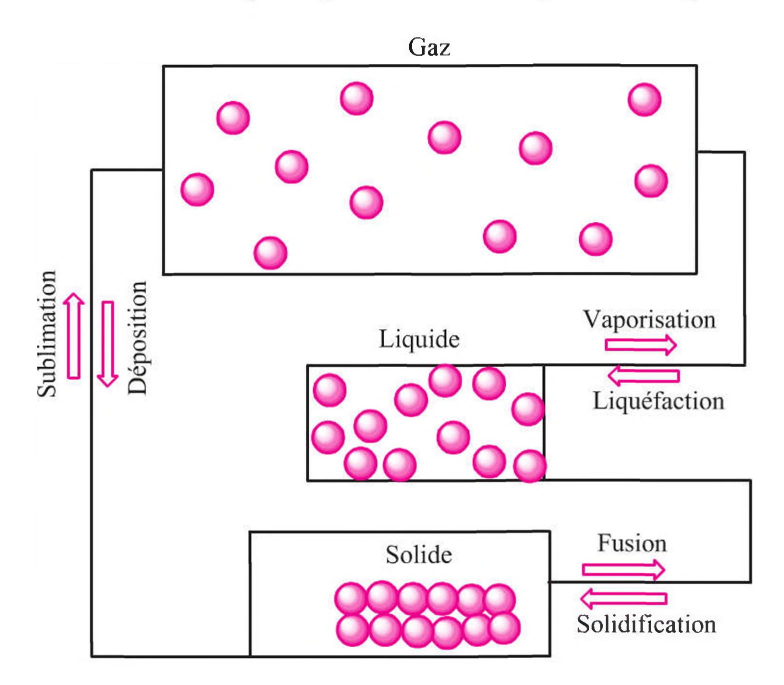
Les équilibres entre phases et les diagrammes de phases


Chapitre 10

Dans cette fiche, nous ne traitons que des passages entre les phases solide, liquide et gazeuse. La phase supercritique et les phases mésomorphes sont étudiées plus loin. Nous utilisons pour cette description les variables d'action du système : T (échange de chaleur) et P (échange de travail).

1. Les trois phases d'un corps

Un même corps chimique peut exister sous trois phases distinctes, en fonction de la température et de la pression (le volume est implicite dans la définition de la pression). La figure ci-dessous résume les principales caractéristiques de ces phases.



Prenons l'exemple d'une mole d'eau. La phase gazeuse occupe un volume molaire de 22,4 L, tandis que la phase liquide occupe un volume de 0,018 L dans les mêmes conditions. La phase solide (glace) occupe un volume voisin de celui du liquide, égal à 0,020 L (la masse volumique de la glace, 0,9 est inférieure à celle de l'eau, 1,0).

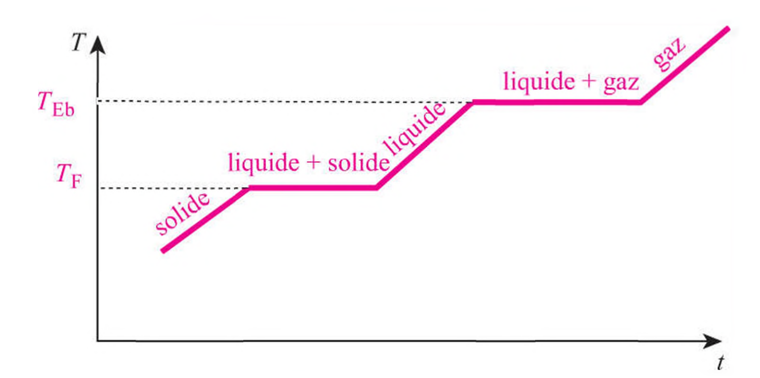
Les différents changements de phase sont indiqués à l'aide de flèches indiquant des processus réversibles.

2. La variation de la température en fonction du temps, la variance

La loi de Gibbs, appelée « règle des phases », pour un milieu comportant n constituants indépendants et ϕ phases distinctes définit la variance V selon :

$$V = n + 2 - \phi.$$

Quand une seule phase est présente, pour un composé unique, $V = 2$. Cela signifie que P et T peuvent varier de façon indépendante. Lors d'un changement d'état, $V = 1$. Si P est fixée, T l'est aussi : le changement de phase s'effectue donc à température constante.



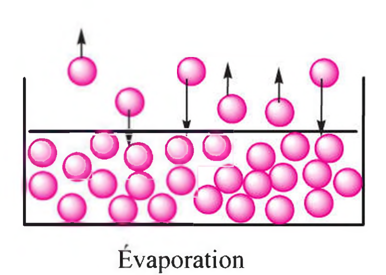

Exercice 6.1

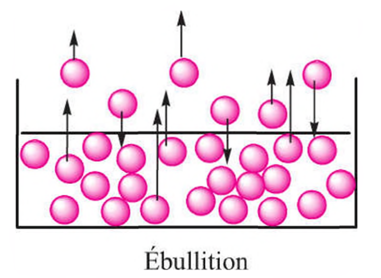
La figure ci-dessus montre l'évolution de la température en fonction du temps pour un corps pur que l'on chauffe progressivement. La fusion du solide (T_f) et l'ébullition ($T_{éb}$) du liquide sont isothermes. Sur les branches horizontales, deux phases sont en équilibre.

Chapitre 5

3. L'équilibre liquide/gaz : évaporation, ébullition

Il faut distinguer l'évaporation de l'ébullition. L'évaporation se produit à la surface du liquide : des molécules s'en échappent et y retournent. L'ébullition concerne l'ensemble du corps : les bulles de gaz se forment en tout point du liquide et non seulement à la surface.


Évaporation


Ébullition


Exercice 6.2

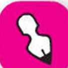


L'évaporation est un phénomène endothermique : le système doit fournir de la chaleur pour vaporiser des molécules à sa surface. Ce phénomène est bien connu chez l'homme : la sudation a pour but de rafraîchir la surface de la peau quand la température extérieure est importante. L'ébullition et la fusion sont également endothermiques : il faut fournir au système l'**enthalpie de fusion ou de vaporisation** (appelée également **chaleur latente de fusion et de vaporisation**).


Chapitre 5



L'état gazeux



Dans la littérature, la pression est souvent donnée en atmosphère, atm. Les conversions suivantes sont nécessaires : 1 atm = $1{,}013 \times 10^5$ Pa. Le volume molaire est 0,022414 m^3 soit 22,414 L.

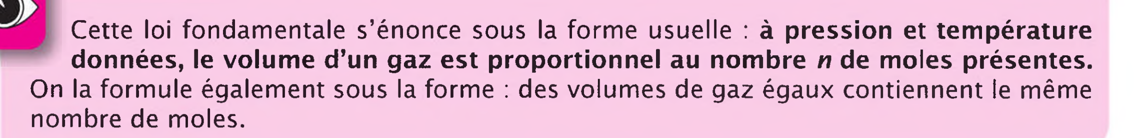
1. Le concept de gaz parfait



Fiche 72

Ce concept a été proposé au XIXe siècle pour décrire le comportement des gaz à basse pression et basse température. Il correspond aux critères d'Avogadro définissant le volume molaire. Il permet de décrire le comportement idéal d'un gaz, dans un domaine (P, T) limité, indépendamment des changements de phase.

Loi d'Avogadro, volume molaire



Cette loi fondamentale s'énonce sous la forme usuelle : **à pression et température données, le volume d'un gaz est proportionnel au nombre *n* de moles présentes.** On la formule également sous la forme : des volumes de gaz égaux contiennent le même nombre de moles.

Le volume molaire est défini selon : une mole de gaz parfait, à 273 K, sous une pression de 101 325 Pa (soit 1 atm), occupe un volume de 22,4 L (24 L à 20 °C).

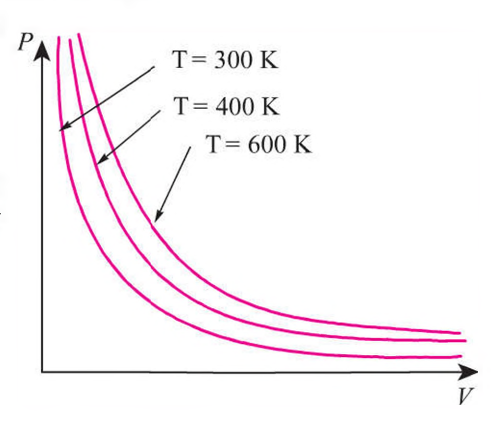
Les figures suivantes décrivent le comportement d'un gaz parfait dans différentes conditions.

P, V variables à température constante : loi de Boyle-Mariotte

La figure ci-contre montre que le la fonction $P = f(V)$ décrit une branche d'hyperbole, ce qui montre que le produit PV peut se mettre sous la forme :

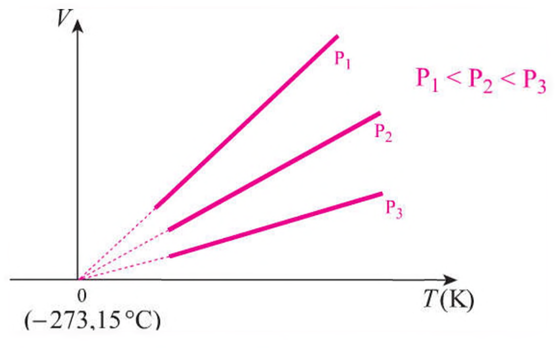
$$P \cdot V = C_{ste}$$

Cette relation constitue la base de la loi de Boyle-Mariotte.



V, T variables à pression constante : loi de Charles

La figure suivante montre que la fonction $V = f(T)$ est linéaire (le gaz se dilate quand T augmente).



Les droites de la figure convergent vers un point qui définit le zéro de l'échelle de Kelvin (– 273,15 °C).

On en déduit la loi de Charles :

$$\text{à pression constante, } V = a \cdot T \; (a = C_{ste})$$

Cela signifie que le volume croît linéairement quand la température augmente.

2. La loi des gaz parfaits

En combinant les trois lois précédentes, il est maintenant possible de condenser l'ensemble sous une seule expression :

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

où n est le nombre de moles contenues dans V et R une constante : R = 8,314 J · K^{-1} · mol^{-1}.

Il est possible de montrer que R = kN_A où k = constante de Boltzmann, 1,3807 × 10^{23} J · K^{-1} et N_A, nombre d'Avogadro = 6,022 × 10^{23} mol^{-1}, d'où la valeur de R précédente.


Fiche 97

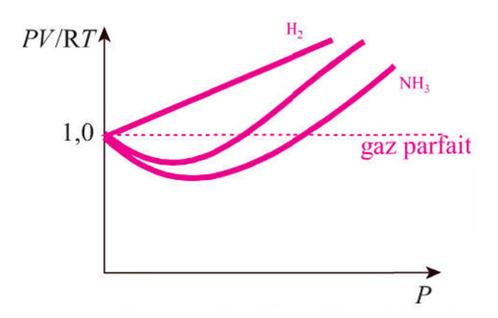
3. La pression partielle

La pression partielle d'un mélange de gaz parfaits est définie par $P_i = (n_i/n_t)P_t$ où n_i est le nombre de moles du gaz noté i, n_t le nombre de moles total et P_t la pression totale. Il est aisé de vérifier que : $\sum_i P_i = P_t$.


Chapitre 5

4. Les gaz réels

Les gaz réels ne suivent pas rigoureusement la loi de Boyle-Mariotte. Ils subissent des changements de phase, absents des figures précédentes, mais même dans le domaine d'existence de la phase gazeuse, ils présentent des écarts au comportement idéal, comme le montre la figure suivante établie pour une mole.



• **L'équation de van der Waals** Van der Waals a proposé pour les gaz réels l'équation suivante, valable pour une mole, $V_m = V/n$, qui intègre deux constantes a et b dépendant du gaz étudié :

$$(P + a/V_m^{\,2})(V_m - b) = RT$$



Cette équation donne celle de Boyle-Mariotte aux termes correctifs en a et b près. L'écart au comportement d'un gaz parfait augmente quand la pression et la température s'éloignent notablement des conditions proches de la normale.


Exercice 6.3

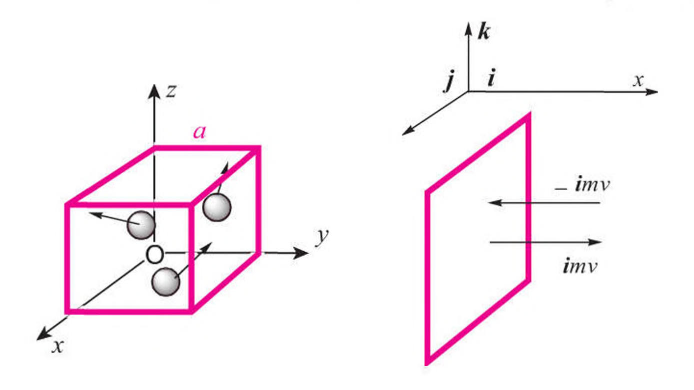


La théorie cinétique des gaz

L'exposé simplifié de cette théorie permet de relier les lois d'Avogadro et de Boyle-Mariotte au comportement des molécules. Ces dernières sont assimilées à des sphères rigides et élastiques en mouvement dans l'espace, repéré selon trois directions, Ox, Oy, Oz.

1. Les bases succinctes de la théorie

Considérons une boîte cubique d'arête a et le repère cartésien Oxyz associé avec ses trois vecteurs unitaires $\boldsymbol{i}, \boldsymbol{j}, \boldsymbol{k}$. N particules se meuvent dans l'espace avec une vitesse v dont les composantes, en projection sur les axes sont : $\boldsymbol{i} \cdot v_x, \boldsymbol{j} \cdot v_y, \boldsymbol{k} \cdot v_z$.



Le milieu est postulé homogène et isotrope. Soit N_v le nombre de molécules dans le volume V : $N_v = N/V$. Si l'on appelle v la vitesse supposée égale de toutes les molécules, le nombre de molécules venant heurter une paroi perpendiculaire à l'axe des x, pendant la durée dt est égale à $(1/6)N_v a^2 v\mathrm{d}t$ (a^2 est la surface de la paroi et il y a six faces identiques).

Une particule arrivant sur la paroi considérée (à droite, figure ci-dessus), avec la quantité de mouvement p = $-\boldsymbol{i}mv$ rebondit avec $p' = \boldsymbol{i}mv$.

La variation de la quantité de mouvement est donc :

$$\Delta p = p(\text{partant}) - p(\text{arrivant}) = 2\boldsymbol{i}mv$$

Soit, en module, $|\Delta p| = |2mv|$.

En prenant l'ensemble des particules arrivant sur la paroi pendant le temps dt, nous avons $\mathrm{d}p = (2mv) \cdot (1/6)N_v a^2 v\mathrm{d}t$.

En valeur absolue, la force F s'exerçant sur la paroi est :

$$F = \mathrm{d}p/\mathrm{d}t = (1/3)mN_v a^2 v^2$$

La pression est égale à F/S (S = a^2), d'où :

$$P = (1/3)mN_v v^2 = \frac{Nmv^2}{3V}$$

Cette expression s'écrit :

$$\boxed{PV = \frac{Nmv^2}{3}} \qquad (1)$$

2. La notion de température cinétique

En identifiant l'équation (1) à l'équation des gaz parfaits, nous pouvons écrire :

$$PV = \frac{Nmv^2}{3} = n\mathrm{R}T$$

avec $N = n \cdot \mathrm{N_A}$ ($\mathrm{N_A}$ = nombre d'Avogadro)

Nous en déduisons la valeur de la température cinétique :

$$T_c = \frac{\mathrm{N_A} mv^2}{3\mathrm{R}}$$

Si nous posons $\mathrm{k_B} = \mathrm{R/N_A} = 1{,}380658\ \mathrm{J \cdot K^{-1}}$ (constante de Boltzmann), nous obtenons :

$$T_c = \frac{mv^2}{3\mathrm{k_B}} \qquad (2)$$

3. L'énergie interne et l'énergie cinétique de translation

L'énergie interne d'un gaz parfait où nous supposons les vitesses des N particules égales, est de la forme $U = \Sigma(1/2)mv^2 = (N/2)mv^2$. En reportant les valeurs de l'expression (2), et en prenant $T = T_c$, nous obtenons :

$$U = (3/2)N\mathrm{k_B}T = (3/2)n\mathrm{R}T \qquad (3)$$

L'énergie cinétique de translation par atome est :

$$E_C = (1/2)mv^2 = (3/2)\,\mathrm{k_B}T \qquad (4)$$

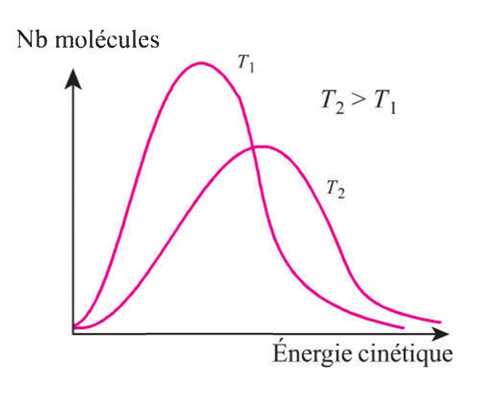

Exercice 6.4

Si nous nous reportons aux vitesses moyennes selon les trois directions x, y, z, nous avons $v_x^2 = v_y^2 = v_z^2 = (1/3)v^2$ soit, selon une direction donnée :

$$E_C(x) = E_C(y) = E_C(z) = \frac{\mathrm{k_B}T}{2} \qquad (5)$$

4. Distribution de Boltzmann

Les équations (1) à (5) sont obtenues dans un cadre très précis et limité : toutes les particules ont la même vitesse. La figure suivante donne la distribution de l'énergie cinétique réelle des particules d'un gaz parfait en fonction de la température. On l'appelle **distribution de Boltzmann**.

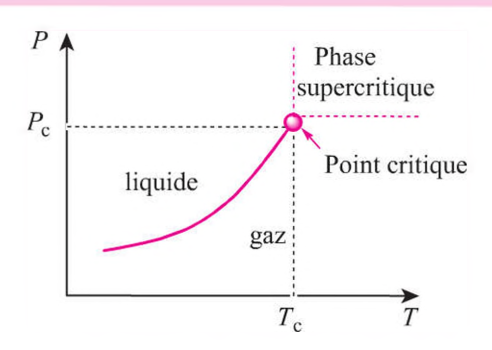




L'état liquide

1. La notion de point critique

La courbe $P = f(T)$ définit les domaines d'existence de la phase gazeuse et de la phase liquide. Pour de très nombreux corps purs, il existe un point critique au-delà duquel se forme une phase supercritique qui n'est ni un gaz, ni un liquide, mais un état intermédiaire.



Pour H_2O, les coordonnées de ce point sont 647 K et $2{,}2 \times 10^7$ Pa (374,15 °C, et ≈ 221 atm) ; pour CO_2 : 304,45 K et $7{,}40 \times 10^6$ Pa (31,3 °C, 73 atm).

2. L'équilibre liquide/gaz


Chapitre 5

Pour vaporiser un gaz, il faut lui fournir de l'énergie. À la température d'ébullition, l'énergie à fournir au liquide porte le nom d'**enthalpie de vaporisation**, ΔH_v. Cette quantité constante est aussi souvent appelée **chaleur latente de vaporisation**, notée L. Elle est égale et opposée à celle qui est fournie par le gaz lors de sa condensation. Il est possible de l'obtenir à l'aide de l'équation de Clapeyron.

• **L'équation de Clapeyron**

Fiches 90, 91

Pour l'établir simplement, nous utilisons un résultat de thermodynamique définissant l'énergie libre, G selon : $dG = VdP - SdT$.

Exercice 6.5

Notons V_g, V_l, S_g, S_l les valeurs de V et S pour le gaz et le liquide.

Nous avons $dG = (V_g - V_l)dP - (S_g - S_l)dT = 0$ à l'équilibre.

$$\Delta S = S_g - S_l \text{ et } \Delta V = V_g - V_l\text{, soit : } dP/dT = \Delta S/\Delta V.$$

Nous avons : $\Delta S = \Delta Q(\text{P constant})/T = \Delta H_v/T$.

De plus, nous avons : $V_g - V_l \approx V_g$, que nous notons V pour simplifier.

Nous obtenons $dP/dT = \Delta H_v/TV$ ou encore :

$$dP = (\Delta H_v/V)(dT/T) \text{ équation de Clapeyron} \quad (1)$$

À partir de l'équation (1), en prenant $PV = RT$, nous obtenons :

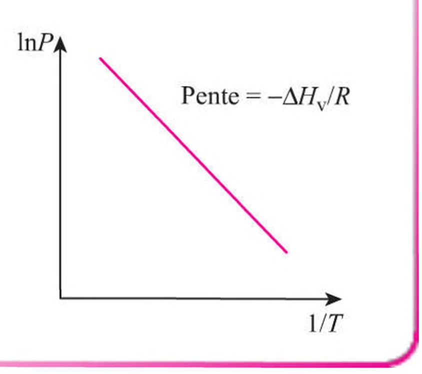
$$dP/P = (dT/T)(\Delta H_v/R)$$

En intégrant cette dernière équation entre P_0 et la pression d'équilibre $P_{éq}$, nous obtenons la relation : $\ln(P_{éq}/P_0) = (\Delta H_v/R)(1/T_0 - 1/T_{éq})$. En fixant P_0 et T_0, il en résulte une relation du type :

$$\ln P_{éq} = \text{Constante} - \Delta H_v / RT_{éq} \qquad (2)$$

Exercice 6.5

En traçant $\ln P_{éq} = f(1/T)$ nous obtenons une droite de pente $-\Delta H_v/R$.



3. Les mélanges binaires et la notion d'azéotrope

• **Loi de Raoult** Considérons un mélange binaire de deux composés miscibles d'indices 1 et 2. On définit la fraction molaire comme le rapport du nombre de molécules de i, n_i, sur le nombre total, n_{tot} : $x_i = n_i/n_{tot}$. On a évidemment $\Sigma\, x_i = 1$ (x_i peut aussi être rapporté à un pourcentage). Les fractions molaires dans le liquide sont x_1, x_2, et dans la vapeur x'_1, x'_2. P_{s1} et P_{s2} sont les pressions de vapeur saturante. Les pressions partielles sont : $P_1 = P_{s1} \cdot x_1$ et, de même : $P_2 = P_{s2} \cdot x_2$.

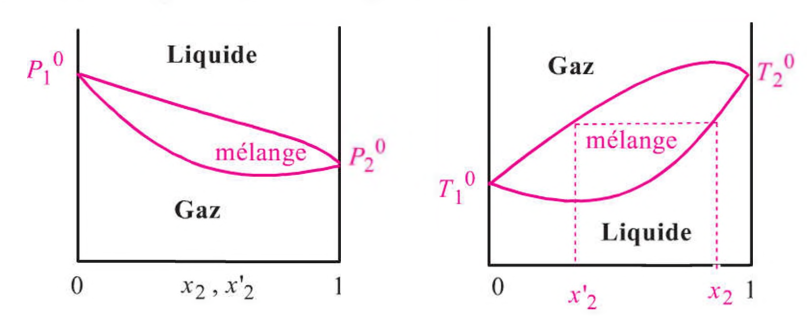
Exercice 6.8

On a
$$P = P_1 + P_2 = P_{s1}(1 - x_2) + x_2 P_{s2} = P_{s1} + x_2(P_{s2} - P_{s1}) \qquad (3)$$

Comme on a : $x'_2 = P_2/P$, nous obtenons :

$$P = \frac{P_{s1} \cdot P_{s2}}{P_{s2} - x'_2(P_{s2} - P_{s1})} \qquad (4)$$

d'où la courbe de la figure suivante (à gauche).



Le diagramme isobare (P = cste) (figure de droite) montre qu'à T donnée, la vapeur est enrichie en composé le plus volatil ($x'_2 < x_2$).

• **Azéotrope** Un azéotrope est un mélange qui bout à température fixe et dont le liquide et la vapeur ont la même composition. Ce cas est fréquent, il est observé par exemple pour le mélange eau (4 %)/éthanol (96 %).



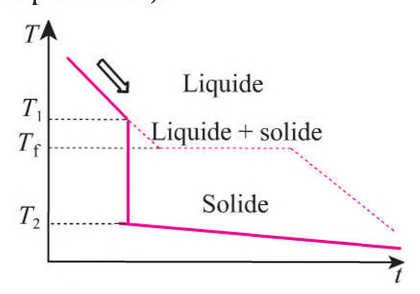
L'état solide

1. L'état solide n'est pas uniforme

L'état d'un milieu solide dépend de son histoire, ce qui n'est pas le cas pour un gaz ou un liquide qui adoptent – à notre échelle de temps – instantanément la forme du contenant. L'ordre d'un milieu solide dépend de la manière dont il a été obtenu à partir de la phase liquide. La trempe, qui consiste à refroidir le liquide très rapidement, « fige » les composants dans l'état désordonné où ils se trouvent dans la phase liquide (processus diabatique, hors équilibre).
Au contraire, une solidification lente permet aux composants de migrer et d'adopter l'arrangement spatial de moindre énergie (processus adiabatique, réversible).

2. Différence entre trempe et solidification lente

Si nous abandonnons un liquide à une température T supérieure à la température de fusion/solidification T_f (figure suivante), la température baisse en fonction du temps. Quand $T = T_f$, l'équilibre solide/liquide est atteint, le solide se forme à T fixe, puis le solide se refroidit (courbe en pointillés).



Si à $T_1 > T_f$ nous abaissons très rapidement la température jusqu'à $T_2 < T_f$, le système subit une trempe et devient solide sans avoir le temps de s'équilibrer. Le solide désordonné obtenu refroidit alors lentement (courbe en trait plein).

3. La dilatation des solides



Les gaz et les liquides se dilatent avec une élévation de température. Dans le cas des solides, cette propriété est très importante à cause des déformations qu'elle entraîne dans les constructions, les rails et l'ensemble des pièces métalliques.

Le coefficient de dilatation thermique

Dans un domaine limité de température, autour de la température ambiante, les dilatations d'un milieu isotrope de volume V ou de longueur L sont de la forme :

$$\Delta V = \beta_V V_0 \Delta T \quad (1)$$

et

$$\Delta L = \alpha_L L_0 \Delta T \quad (2)$$

V_0 est mesuré en mètres cubes, L_0 en mètres, ΔT en kelvins, β et α sont les coefficients de dilatation volumique et linéaire, respectivement, mesurés en K^{-1}.

Si nous prenons un cube d'arête L, $V_0 = L_0^3$. Nous avons $\Delta V = (L_0 + \Delta L)^3 \approx 3L_0^2\Delta L$, d'où nous tirons $\beta_V = (1/\Delta T)(1/L_0^3)(3L_0^2\Delta L) = 3\alpha_L$.

Coefficients de dilatation linéaire de quelques matériaux usuels

Matériau	acier	laiton	quartz	verre	cuivre	aluminium
$\alpha \cdot 10^6$ (K^{-1})	12,0	18,5	0,5	9,0	16,5	23,1

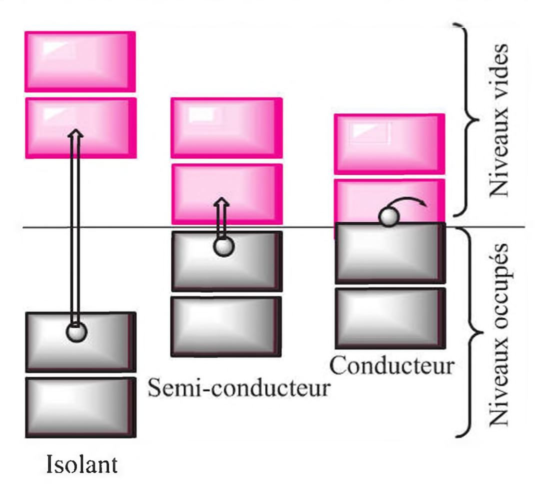
Cas paradoxal de l'eau

Au voisinage de 0 °C, l'eau solide présente un coefficient de dilatation négatif : l'eau liquide est plus dense que la glace. Ce comportement est rare. En général, le solide est plus dense que le liquide : la phase solide est plus ordonnée que la phase liquide.

4. La théorie des bandes dans les solides

L'exposé de cette théorie, dans un cadre très simplifié, permet de classer de très nombreux solides en fonction de leurs propriétés électroniques. Considérons une chaîne constituée d'éléments identiques. Si la chaîne est relativement courte, les OM résultantes apparaissent comme des niveaux discrets, occupés et vides. Quand la taille de la chaîne tend vers l'infini, les niveaux se fondent dans des bandes, occupées et vides (figure ci-dessous). La bande occupée la plus haute en énergie porte le nom de **bande de valence**. Le niveau occupé de plus haute énergie est appelé **niveau de fermi**. La bande vide la plus proche est appelée **bande de conduction**. La conduction électrique a lieu quand un électron est promu de la bande de valence vers la bande de conduction.


Chapitre 3





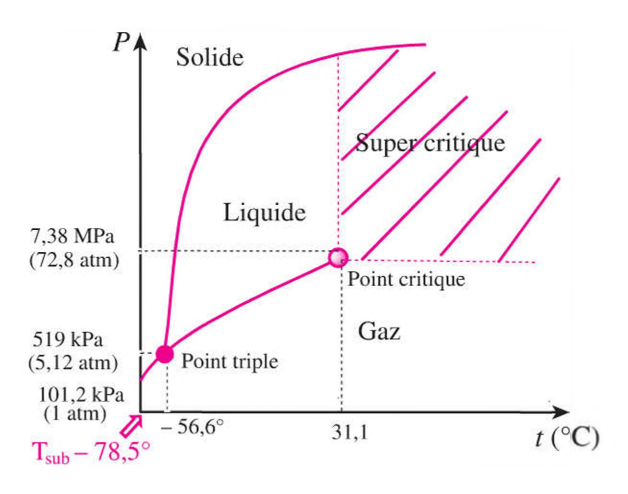
Si l'écart entre bandes de valence et de conduction est grand, le matériau est **isolant.**
Si l'écart entre bandes de valence et de conduction est faible, le matériau est **semi-conducteur.**
Si les bandes de valence et de conduction se chevauchent, le matériau est **conducteur**.



La silice et le verre sont des matériaux isolants. Les métaux usuels sont de bons conducteurs.
En règle générale, les bons conducteurs de l'électricité sont également de bons conducteurs de la chaleur.

2. Les transformations de phases de CO_2

L'enthalpie de sublimation du gaz carbonique est 391 kJ · kg^{-1} à – 78,5 °C (il ne passe pas par la phase liquide à cette température). Son enthalpie de fusion n'est pas connue avec précision et la valeur de 181 kJ · kg^{-1} à – 56 °C a été proposée. Le point triple est situé à : – 56,6 °C (216,58 K) pour une pression de 519 kPa (5,12 atm) et le point critique : 31,1 °C (304,18 K) pour une pression de $7,38 \times 10^6$ Pa (72,8 atm). La figure suivante résume cet ensemble de données.



Le domaine supercritique est aisé à obtenir dans l'industrie, ce qui fait que le CO_2 supercritique est utilisé comme solvant dans les séparations de produits fragiles à haute valeur ajoutée, en particulier dans l'industrie pharmaceutique. Il est considéré comme un très bon solvant.

3. Le mélange eau + gaz carbonique

L'eau et le gaz carbonique font très bon ménage, ne serait-ce que dans les sodas, les bières et le champagne (en présence d'éthanol dans les deux derniers cas). Il existe un moyen de forcer un peu les choses : si nous jetons dans l'eau, à température ambiante, un morceau de « carboglace » (CO_2 solide, à environ – 80 °C), ce dernier se trouve au-dessus de son point de sublimation : le solide se transforme en gaz directement. Ce gaz est très froid. Au passage, il refroidit des molécules d'eau qui s'échappent avec les bulles et forment une buée intense au-dessus du liquide. De plus, le liquide se refroidit : au contact du solide d'une part et parce qu'il doit fournir l'enthalpie de sublimation (processus endothermique) d'autre part. Ce procédé est employé au théâtre et au cinéma pour des « effets de brume » non toxiques. On obtient aussi le même résultat en jetant sur le sol de l'air liquide qui se vaporise aussitôt.

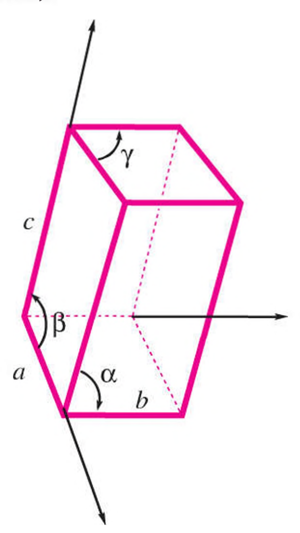


L'état solide cristallin

Un solide cristallin est ordonné, par opposition à un milieu amorphe où les constituants sont disposés dans l'espace de manière aléatoire. Il existe de très nombreux systèmes cristallins. Nous n'en examinerons dans cette partie que quelques-uns parmi les plus simples.

1. Milieu périodique, la notion de maille élémentaire

Le réseau cristallin décrit la façon dont les composants, atomes, ions ou molécules, sont disposés de façon fixe dans l'espace. Ce milieu présente certaines symétries, mais avant tout il est invariant pour des translations définies selon les trois directions de l'espace euclidien. On définit à cet effet une cellule élémentaire, appelée **maille** (ou maille cristalline) dont la répétition constitue le cristal. Il est possible de remplir l'espace euclidien avec des parallélépipèdes définis de manière conventionnelle par trois côtés, a, b, c et trois angles α, β, γ (figure suivante).



• **Volume de la maille** Le volume de la maille élémentaire est donné par :

$$V = a \times b \times c \times \sqrt{1-\cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cdot\cos\beta\cdot\cos\gamma}$$

• **Masse volumique** Si la maille élémentaire, de volume V, contient un motif comportant Z éléments de masse M, on définit la masse volumique ρ selon :

$$\rho = \frac{MZ}{V N_A}$$



(N_A étant le nombre d'Avogadro, il ne faut pas confondre le nombre Z d'éléments de la maille avec le numéro atomique).

2. Les systèmes et réseaux cristallins

Il existe seulement sept types de systèmes cristallins parallélépipédiques permettant de remplir complètement l'espace. Auguste Bravais a montré (1849) qu'il existe seulement quatorze façons de disposer les atomes régulièrement dans l'espace. Ces quatorze « **réseaux de Bravais** » sont bâtis sur les sept types de réseaux cristallins de base. L'ensemble des réseaux et leur notation conventionnelle sont décrits dans la table suivante.

Les quatorze réseaux de Bravais

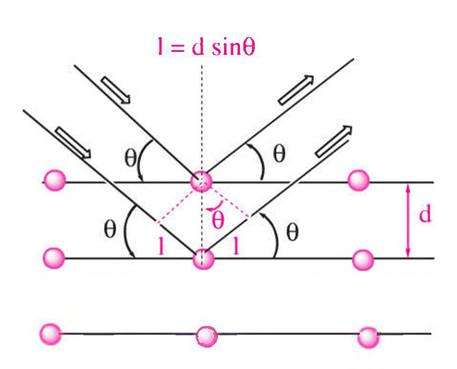
Système cristallin	*a, b, c*	α, β, γ	Types de mailles
Cubique	$a = b = c$	90°	P, I, F
Quadratique	$a = b \neq c$	90°	P, I
Rhomboédrique	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	P
Hexagonal	$a = b \neq c$	90°, 90°, 120°	P
Orthorhombique	$a \neq b \neq c$	90°	P, C, I, F
Monoclinique	$a \neq b \neq c$	90°, ≠ 90°, 90°	P, C
Triclinique	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$	P
Types de mailles : P = primitif, I = centré, C = bases centrées, F = faces centrées			


Fiches 102 à 104

Un réseau de Bravais est caractérisé par le système cristallin et le type de maille associé. Par exemple, on distingue les réseaux : cubique simple, cubique centré et cubique à faces centrées. Nous décrivons dans les fiches suivantes les systèmes cristallins cubique et hexagonal.

3. La diffraction des rayons X : loi de Bragg

La méthode la plus employée pour la détermination des structures des solides est la diffraction des rayons X (RX). Le principe en est rappelé dans la figure suivante.



Un faisceau de RX est réfléchi par les atomes régulièrement disposés sur des surfaces parallèles. La condition d'interférence, conduisant à la formation de pics d'intensité dans le faisceau réfléchi est donnée par la loi de Bragg : si λ est la longueur d'onde du faisceau et d la distance entre deux plans, la condition sur le chemin optique est :

$$2d \times \sin \theta = n\lambda \ (n \text{ nombre entier})$$

Il est alors possible de remonter de l'analyse du faisceau réfléchi à la nature du réseau cristallin, via la connaissance du paramètre d.



Les différents types d'empilements

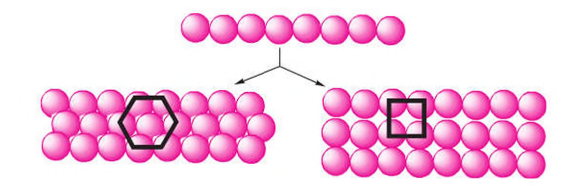
Considérons quelques exemples de réseaux formés par un seul type d'atome, assimilé à une sphère.

1. L'empilement compact

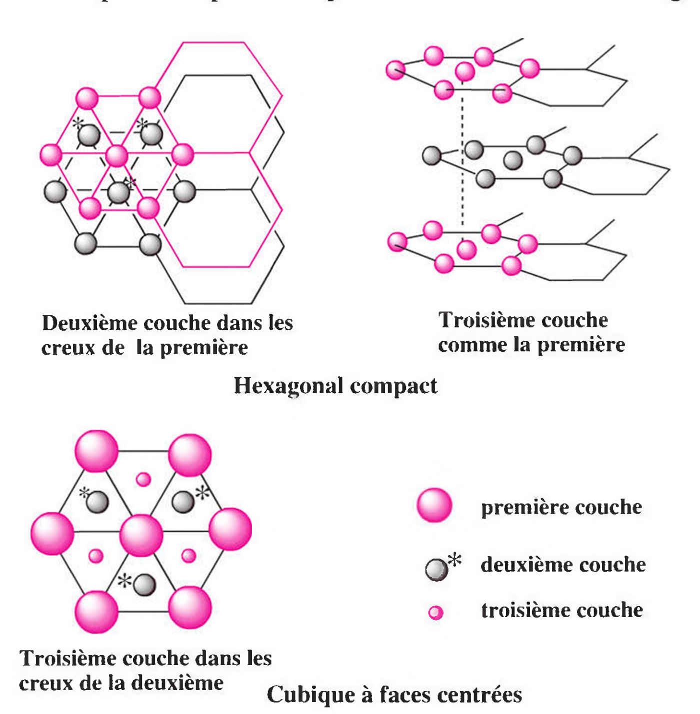
Cherchons à empiler des sphères jointives, en laissant le minimum d'espace entre elles. On construit un réseau par couches planes successives.

On distingue deux grands types de couches planes :

- À une première ligne de sphères jointives, il est possible d'en ajouter d'autres de deux façons (figure ci-dessous). La plus compacte consiste à placer les lignes successives dans les intervalles libres de la précédente (motif hexagonal).
- La deuxième façon consiste à répéter le même motif sans le décaler (motif carré).



Les remplissages de l'espace les plus compacts sont décrits dans la figure ci-dessous.

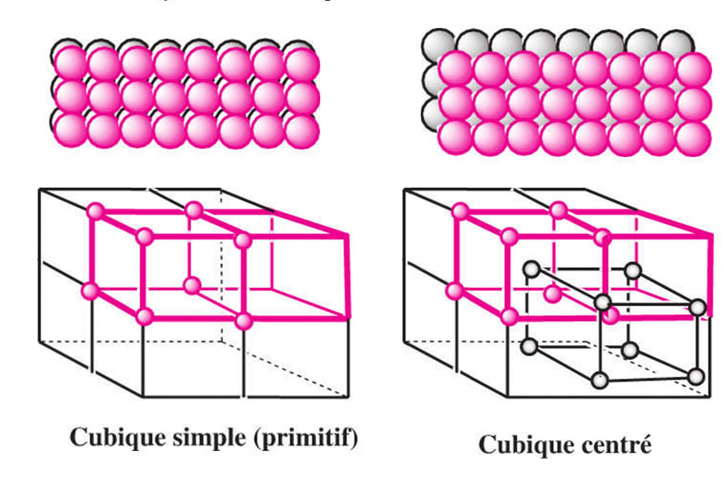


À la première couche, A, on superpose une deuxième dans les intervalles libres, B. En répétant le motif ABABAB, etc., on obtient le réseau hexagonal compact. Si à l'ensemble AB, on superpose une couche C dans les intervalles de B, on obtient le motif ABCABC, etc., qui définit le réseau cubique à faces centrées.

2. Les empilements non compacts

Partant de la première couche (motif carré), il existe deux possibilités pour superposer une deuxième couche :

- soit on construit le système cubique primitif (simple), du type AAAA ;
- soit on place les couches successives dans les intervalles de la précédente (type ABAB), conduisant au système cubique centré.



Cubique simple (primitif) Cubique centré

3. La notion de compacité d'un réseau

Les exemples précédents montrent que les espaces laissés libres diffèrent d'un type de réseau à l'autre. On définit la compacité d'un réseau selon :

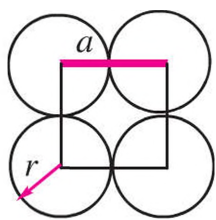

Fiche 104

C = Volume de la matière/Volume de la maille

Le volume de la matière est égal au volume des sphères de rayon r contenues dans la maille élémentaire de rayon r : ($4\pi r^3/3$). Ce paramètre sera calculé pour les réseaux étudiés dans les fiches suivantes.

Exemple

Soit a le côté de la maille cubique. Le volume associé est $V(\text{maille}) = a^3$. Pour deux sphères tangentes, nous avons $a = 2r$ donc : $V(\text{sphère}) = (4/3)\pi r^3 = \pi a^3/6$. Le réseau comporte 8 sphères appartenant chacune à 8 mailles soit $8 \times 1/8 = 1$ sphère par maille, d'où $C = \pi a^3/6a^3 = \pi/6 = 0{,}524$.



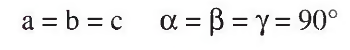


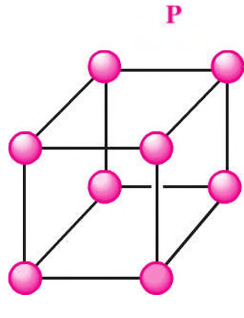
La description des différents types d'empilements précédents suppose que tous les éléments constituant la maille soient identiques et puissent être ramenés à des sphères jointives comme, par exemple, dans le cas des métaux. La compacité n'est plus la même quand la maille est constituée par des molécules ou des ions de tailles différentes.

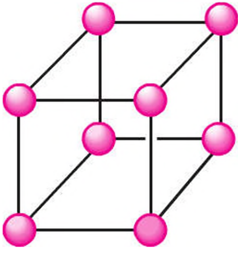


Les réseaux de Bravais

1. Les réseaux cubiques

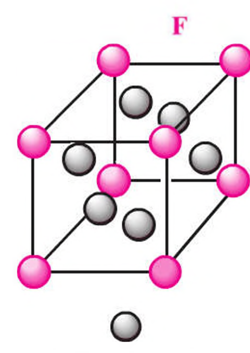






I

centre du cube

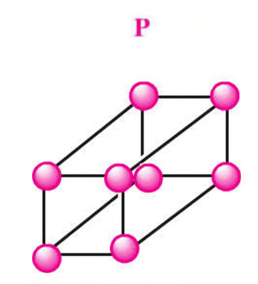


Cubique simple (Primitif) — Cubique centré — Cubique Faces centrées

2. Les réseaux quadratique et hexagonal

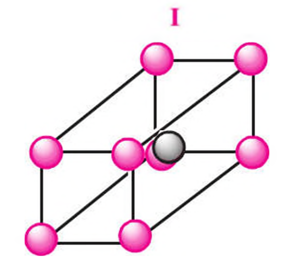
$a = b \neq c \quad \alpha = \beta = \gamma = 90°$

P



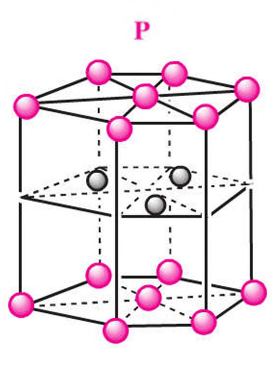


I



Quadratique centré

P

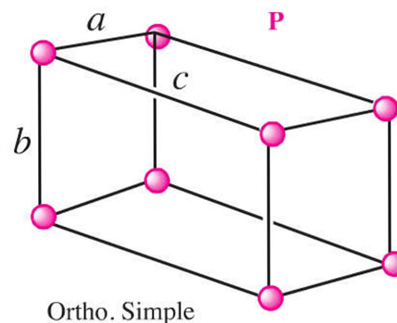


$a = b \neq c$
$\alpha = 90°, \beta = 90°, \gamma = 120°$

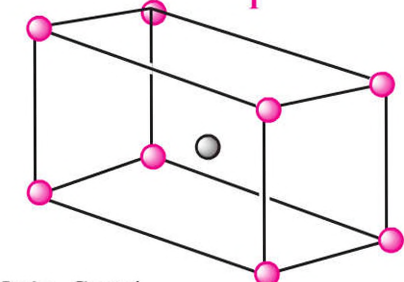
Hexagonal

3. Les réseaux orthorhombiques

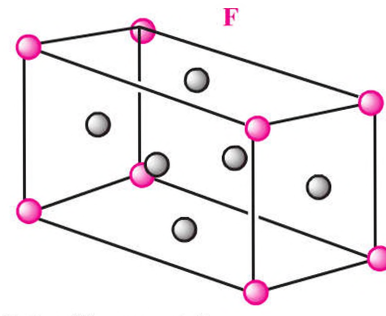
$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90°$



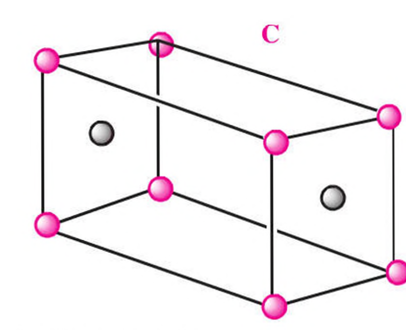
Ortho. Simple



Ortho. Centré



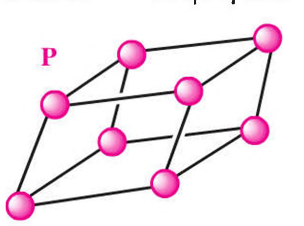
Ortho. Faces centrées



Ortho. Bases centrées

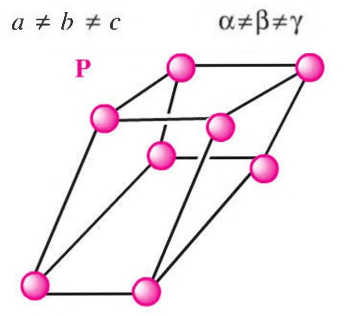
4. Les réseaux rhomboédrique, monoclinique et triclinique





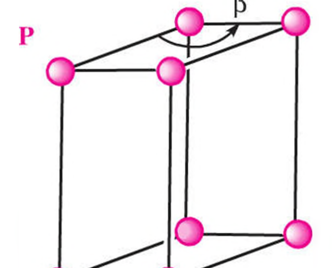
Rhomboédrique
(ou trigonal)

$a \neq b \neq c$ $\alpha\neq\beta\neq\gamma$

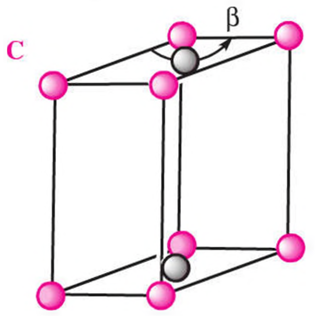


Triclinique

$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90°$



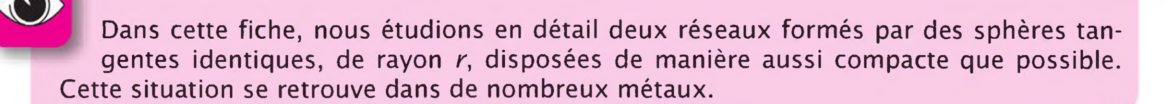
Monoclinique simple



Monoclinique bases centrées



Les réseaux cubique à faces centrées et hexagonal



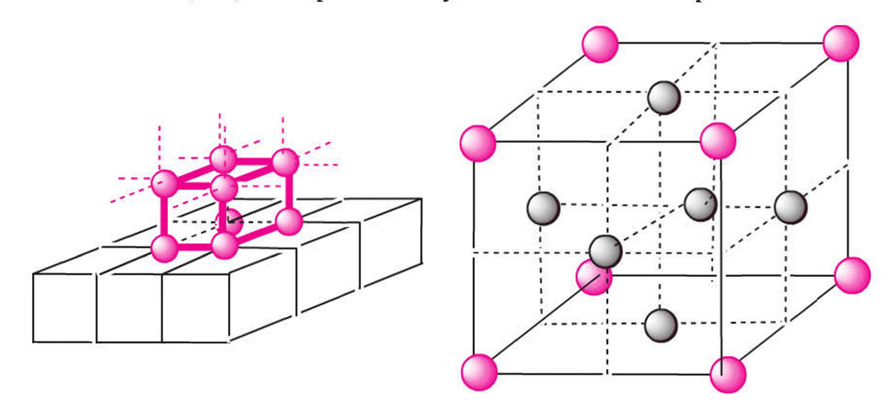
Dans cette fiche, nous étudions en détail deux réseaux formés par des sphères tangentes identiques, de rayon r, disposées de manière aussi compacte que possible. Cette situation se retrouve dans de nombreux métaux.

1. Le réseau cubique à faces centrées (CFC)

Le réseau cubique à faces centrées (CFC) peut être construit en deux temps. D'abord, on construit un ensemble de cubes adjacents, puis on place des sphères aux sommets du réseau et au milieu des faces (figure suivante).

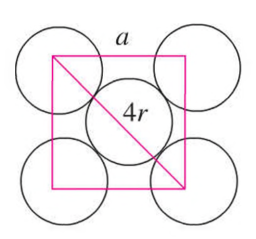
Nombre de sphères dans une maille

Chaque cube comporte huit sommets, chaque sommet est partagé par huit cubes adjacents, ce qui compte pour 8(1/8) = 1 sphère. Chaque face comporte une sphère partagée par deux cubes soit : 6(1/2) = 3 sphères. Il y a donc 3 + 1 = 4 sphères en tout.



Calcul de la compacité

Soit a le côté du cube. Son volume est : $V_{\text{maille}} = a^3$. Le long de la diagonale, il y a trois sphères tangentes. La diagonale est égale à : $a\sqrt{2} = 4r$.



Le volume des quatre sphères présentes dans la maille est donc :

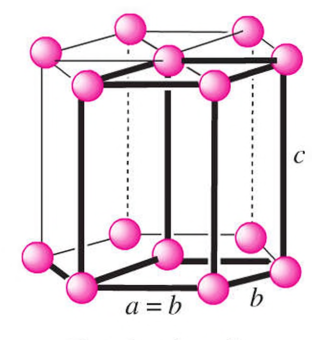
$V_{\text{sphères}} = 4(4/3)\pi r^3$, soit en reportant r en fonction de a, $V_{\text{sphères}} = \pi a^3 \dfrac{\sqrt{2}}{6}$ ou encore $a^3 \dfrac{\pi}{3\sqrt{2}}$. On a donc finalement $V_{\text{sphères}}/V_{\text{maille}} = \dfrac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0{,}740$.

2. Le réseau hexagonal compact (HC)

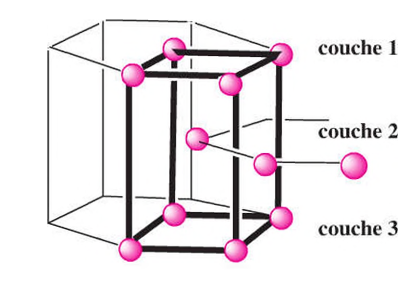
Pour construire un réseau hexagonal compact, on superpose les couches 1 et 3 (figure ci-dessous à gauche), puis on intercale la couche 2, chaque sommet étant situé au centre des trois solides dont les bases sont des losanges parallèles (figure ci-dessous à droite).


Exercices 6.10, 6.11

Fiche 104



Couches 1 et 3



Couche 2 intercalée

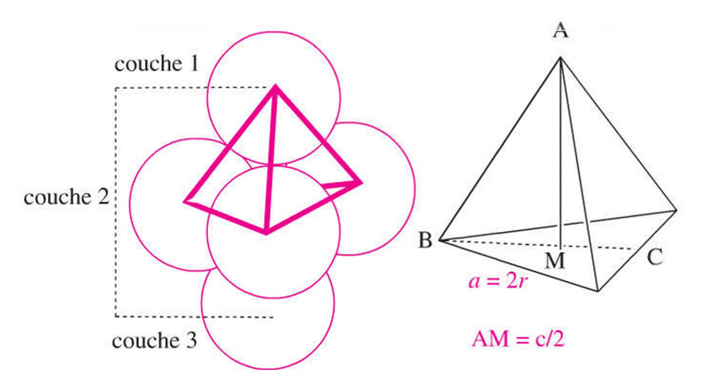
Calcul de la compacité

Calculons la hauteur c. Si nous prenons les atomes centraux des faces, ils forment avec les trois atomes intérieurs deux tétraèdres dont la somme des hauteurs est égale à c (figure suivante).

Dans le tétraèdre ABC, de côté $a = 2r$ (r rayon d'une des sphères tangentes), la hauteur $AM = \frac{a\sqrt{6}}{3}$ d'où $c = \frac{2a\sqrt{6}}{3}$.

La surface de la base est : $S = \frac{6a^2\sqrt{3}}{4}$

d'où $V_{maille} = S \cdot c = 3a^3\sqrt{2}$. Il y a 12/6 + 2/2 + 3 = 6 sphères par maille.



On en déduit la compacité : $V_{sphères}/V_{maille} = 6 \times 4/3(\pi r^3)/(3a^3\sqrt{2}) = \frac{\pi}{3\sqrt{2}}$, (car $a = 2r$).



La compacité du réseau hexagonal compact est la même que pour le réseau cubique à faces centrées.

QCM

Exercices

6. Les états de la matière



Les solides covalents

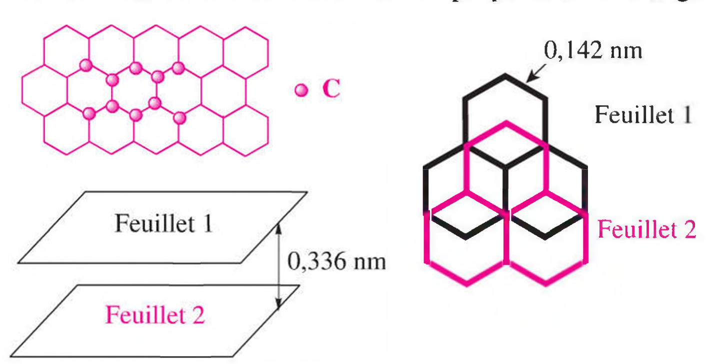


Les solides covalents sont constitués soit :

- par des solides moléculaires résultant de l'empilement de molécules neutres ou très peu polaires liées par des liaisons de van der Waals, par exemple des composés aromatiques (benzène, naphtalène) ;
- par des atomes liés entre eux par des liaisons covalentes (apolaires). Les composés du carbone revêtent un intérêt tout particulier à cause de leurs très nombreuses applications pratiques.

1. Le graphite

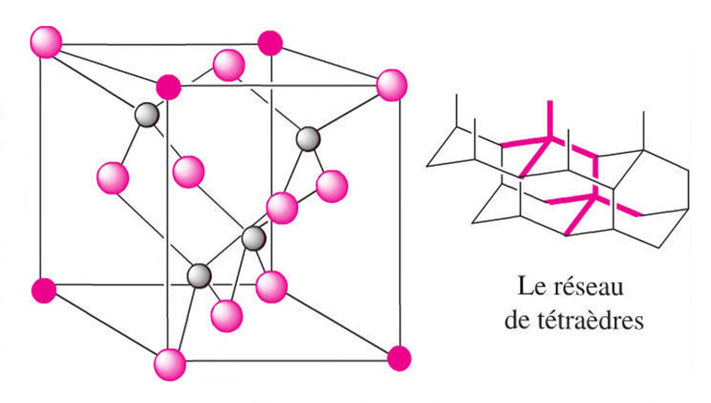
Le graphite est connu et utilisé depuis très longtemps (en particulier pour l'écriture et le dessin). C'est un solide constitué par des feuillets plans d'atomes de carbone. Chaque carbone est lié à trois voisins par des liaisons covalentes (apolaires) de même nature que dans les composés aromatiques. Les trois liaisons de type σ laissent sur chaque carbone un électron formant avec ses voisins un système π délocalisé sur tout le feuillet. Le graphite est conducteur selon le plan du feuillet, isolant dans la direction perpendiculaire (figure suivante).



Un feuillet est constitué par des cellules hexagonales. Les atomes sont décalés d'un feuillet à l'autre comme le montre la figure ci-dessus (à droite). Le réseau est du type hexagonal. Les feuillets parallèles étant liés par des forces de van der Waals, ces forces faibles permettent aux couches successives de glisser tout en restant parallèles : le graphite est ductile, ce qui permet de fabriquer des masses faciles à façonner (mines de crayon grasses par exemple).

2. Le diamant

L'autre forme allotropique usuelle du carbone est le diamant. À l'état naturel, il est formé à haute température et très haute pression dans certaines cheminées volcaniques. C'est le solide le plus dur connu. Il est constitué par un réseau d'atomes tétravalents, chaque carbone étant lié à quatre voisins par des liaisons de type σ, selon une géométrique tétraédrique.



Le réseau de tétraèdres

Le réseau global est cubique à faces centrées. Dans la figure précédente, la construction de la cellule de base est détaillée à l'aide d'atomes de tailles différentes, pour plus de facilité. Le réseau de tétraèdres est montré à droite : on y reconnaît des cycles à six atomes, de conformation chaise, accolés selon un plan et reliés par des liaisons verticales. Les quatre électrons de valence sont mobilisés dans les liaisons σ : le diamant est isolant.


Chapitre 4



Transformation graphite → diamant Il est théoriquement possible de passer d'une variété allotropique à l'autre. La transformation est endothermique : $\Delta G^0 = 2{,}85\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Le graphite est donc le plus stable, mais la réaction procède avec une cinétique très lente ($P \geq 1\ 500$ MPa et $T > 1\ 000$ K), ce qui rassurera les possesseurs de bijoux.

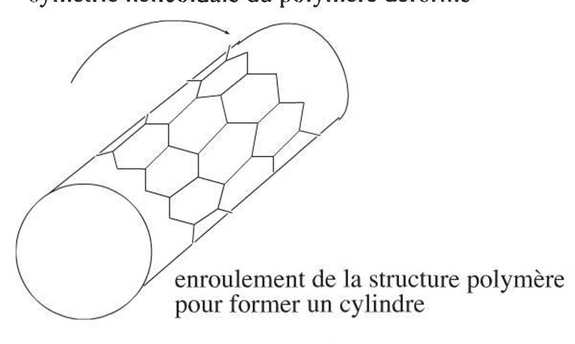
3. Le graphène, le fullerène C_{60} et les nanotubes de carbone

• **Graphène** Le graphène est un matériau d'un type nouveau, d'un intérêt considérable. Il est formé par un seul feuillet d'atomes de carbone. Les applications potentielles de ces feuilles de carbone, présentant des qualités mécaniques exceptionnelles, sont considérables.

• **Fullerène** Le fullerène, de formule C_{60}, est une nouvelle forme allotropique du carbone découverte récemment. Cette molécule très stable a été observée dans des atmosphères interstellaires froides.


Exercice 6.9

• **Nanotubes de carbone** Ils sont constitués par une feuille de graphène légèrement déformée, enroulée selon une forme cylindrique.



Ces trois types de composés nouveaux présentent un très grand intérêt, leurs applications tant dans la recherche que dans l'industrie sont considérables.



Les multiples applications des nanotubes de carbone sont encore à l'essai. Nous en citerons une très prometteuse : ces composés sont susceptibles de stocker l'hydrogène, ce qui permettrait de les utiliser dans l'élaboration des piles à combustible. Leur utilisation pour leurs propriétés mécaniques et de conduction est également très étudiée.



Les solides ioniques

Les solides constitués par des atomes différents sont innombrables. Nous donnons quelques exemples simples de solides ioniques, composés d'ions de charges opposées, pris parmi les composés les plus courants.

1. Les rayons ioniques observés dans les solides

Les rayons ioniques sont déterminés à partir des mesures des distances interatomiques dans les solides. Le tableau suivant en regroupe quelques-uns :

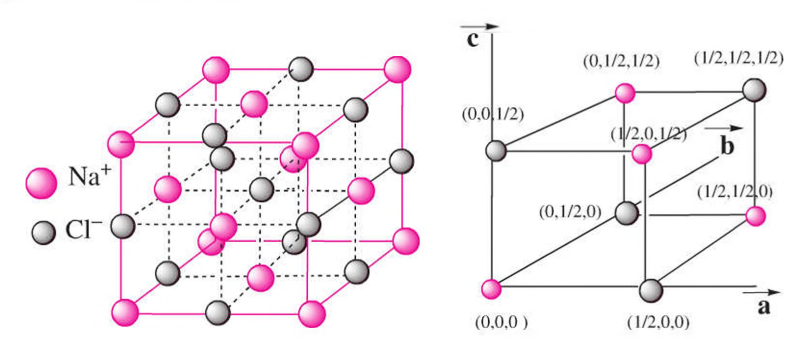
Ion	O^{2-}	S^{2-}	F^-	Cl^-	I^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
Rayon	140	184	136	181	216	95	65	50

(valeurs en pm)

Le rayon augmente avec la taille de l'atome pour les anions. Il diminue avec la charge pour les cations, les électrons subissant une plus forte attraction centrale.

2. Le chlorure de sodium, NaCl

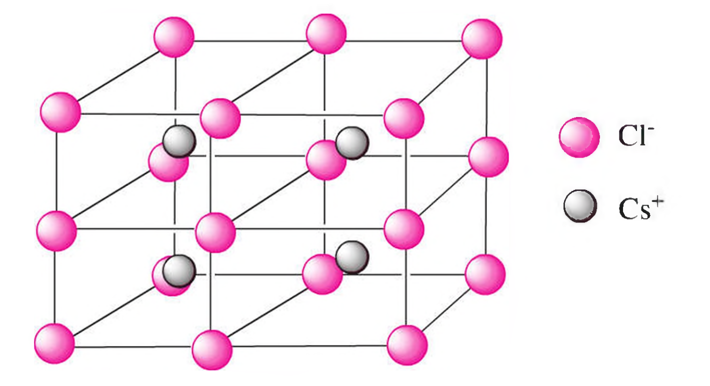
Le chlorure de sodium est un composé ionique du type Na^+/Cl^- qui cristallise selon un réseau cubique à faces centrées.



L'ensemble est composé par deux mailles cubiques à faces centrées imbriquées. Chaque atome est entouré par six voisins de charge opposée, correspondant à la formule globale NaCl, ce qui permet d'assurer la neutralité de l'ensemble. Si on prend le côté du cube comme unité : $a = b = c = 1$, nous obtenons aisément les coordonnées des atomes formant un cube de base qui comporte huit atomes.

3. Le chlorure de césium, CsCl

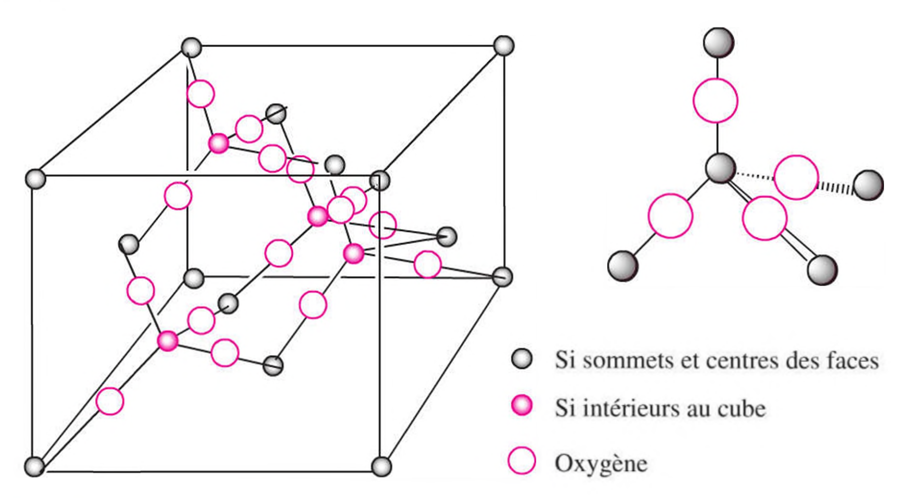
Ce composé ionique cristallise selon un système cubique simple. Comme dans NaCl, les anions Cl^- occupent un volume plus grand que le cation. Chaque ion est entouré par huit voisins : chaque ion Cs^+ est au centre d'un cube formé d'anions Cl^-. De même, chaque ion Cl^- est au centre d'un cube formé par huit cations Cs^+ (il faudrait étendre la figure suivante pour le constater).



4. Les solides à base de silice SiO_2

Les minéraux contenant de la silice SiO_2 sont très nombreux. On peut les considérer comme constitués par les ions Si^{4+} et O^{2-}. Toutes les variétés de silice résultent des arrangements variés de tétraèdres de base SiO_4. Prenons l'exemple de la forme αβ–cristobalite. Il est possible d'obtenir la forme du réseau en prenant le réseau de base du diamant, en remplaçant C par Si et en intercalant un atome d'oxygène entre chaque liaison Si–Si.


Fiche 106



Les silicates d'alumine

Les très nombreuses formes d'argile sont des silicates d'alumine, comme le kaolin de formule globale $Al_2(OH)_4Si_2O_5$. Leurs structures ne relèvent pas des études simples précédentes. Les zéolites, qui sont des argiles très utilisées dans l'industrie résultent d'un enchaînement régulier de tétraèdres d'ions silicium Si^{4+}, d'aluminium, Al^{3+} et divers anions (O^{2-}, OH^-, Cl^-). Par exemple, les composés du type faujacite $M_{29}[Al_{58}Si_{134}O_{384}](H_2O)_{240,}$ (M = Na_2, Ca, Mg) et sodalite, $Na_6[Al_6Si_6O_{24}](NaCl)_2$, présentent des structures complexes, parcourues par des canaux où des molécules de taille réduite peuvent être incluses.

Nous limitons notre approche de ces réseaux complexes à ces généralités.



Les quasicristaux

Le prix Nobel de chimie 2011 a été attribué à Daniel Shechtman pour la découverte des quasicristaux. En 1982, après avoir refroidi très rapidement un alliage d'aluminium et de manganèse depuis l'état liquide, il avait obtenu un solide dont l'observation par microscopie électronique montrait des diagrammes de diffraction de symétrie binaire, ternaire et quinaire (figure) selon des orientations de l'icosaèdre, un des cinq polyèdres platoniciens.

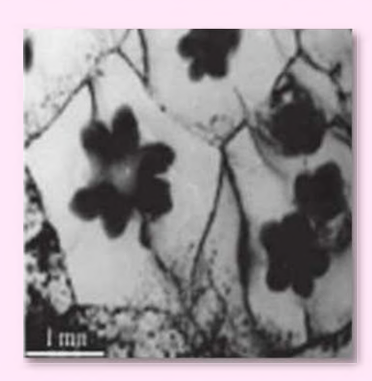




Image en microscopie électronique de la microstructure et diagramme de diffraction pris sur un individu sombre et présentant une symétrie d'ordre 5

Les pics de diffraction sont parfaitement ponctuels, signature de l'ordre topologique à grande distance que l'on rencontre pour les cristaux. Or, il est bien connu que les cristaux sont constitués par des motifs d'atomes qui se répètent périodiquement dans l'espace, ce qui permet de définir un réseau, et que les seules symétries du réseau compatibles avec la périodicité sont d'ordre 2, 3, 4 et 6 (songez à la symétrie des carreaux utilisés pour recouvrir un sol). La symétrie d'ordre 5, interdite en cristallographie, est néanmoins fascinante : la matrice représentative d'un axe d'ordre 5, qui agissant sur un vecteur le transforme en un vecteur équivalent, est constitué d'entiers et d'un nombre irrationnel τ ($2 \cos \pi/5$), le fameux nombre d'or, celui des « divines proportions » (l'homme de Vitruve de Léonard de Vinci, également une proportion importante pour les bâtisseurs de cathédrales).

Fin 1984, l'article fondateur est publié (D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, J. W. Cahn). Il est déclencheur d'une formidable émulation scientifique. Une contribution fondamentale vient de mathématiciens et donne la clé de cette nouvelle organisation de la matière, la quasipériodicité : une structure quasipériodique dans notre espace de dimension 3 peut être assimilée à une coupe irrationnelle d'une structure virtuelle périodique, mais dans un espace de dimension supérieure à 3. Pour les cristaux icosaédriques, l'hyperespace est de dimension 6.

Cette découverte a fondamentalement changé la description de la nature du cristal.

Un cristal qui présente un diagramme de diffraction formé de pics de Bragg est un individu topologiquement ordonné à grande distance, mais si cet ordre peut être obtenu par la répétition périodique du motif d'atomes, il peut l'être aussi par la quasipériodicité.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

6.1 On passe d'un solide à un gaz par :

- ❑ **a.** évaporation
- ❑ **b.** ébullition
- ❑ **c.** sublimation

6.2 Dans l'équation des gaz de van der Waals $(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT$, on définit :

- ❑ **a.** V_m = volume molaire : V/n (n mole)
- ❑ **b.** V_m = nombre de moles
- ❑ **c.** V_m = volume d'une molécule

6.3 Selon Boltzmann, l'énergie cinétique de translation d'un gaz est :

- ❑ **a.** $3k_BT$
- ❑ **b.** k_BT
- ❑ **c.** $3/2k_BT$

6.4 Les coefficients de dilatation volumique α_V et linéaire α_L sont comme :

- ❑ **a.** $\alpha_V = 3\alpha_L$
- ❑ **b.** $\alpha_V = 2\alpha_L$
- ❑ **c.** $\alpha_V = 3/2\ \alpha_L$

6.5 La masse volumique ρ d'un solide cristallin dont la maille a un volume V, Z composants et une masse M est :

- ❑ **a.** $\rho = MZ^2/VN_A$
- ❑ **b.** $\rho = MZ/VN_A$
- ❑ **c.** $\rho = M^2Z^2/VN_A$

6.6 Il existe :

- ❑ **a.** 14 réseaux de Bravais
- ❑ **b.** 11 réseaux de Bravais
- ❑ **c.** 16 réseaux de Bravais

6.7 Le réseau cubique à faces centrées :

- ❑ **a.** est plus compact que le réseau hexagonal
- ❑ **b.** est de même compacité que le réseau hexagonal
- ❑ **c.** est légèrement moins compact que le réseau hexagonal

6.8 Le réseau cristallin du diamant :

- ❑ **a.** est hexagonal
- ❑ **b.** est cubique centré
- ❑ **c.** est cubique à faces centrées

Réponses

6.1 **c**. L'évaporation et l'ébullition concernent les liquides.

6.2 **a**. Si les paramètres a et b tendent vers zéro, nous retrouvons l'équation classique $PV = nRT$.

6.3 **c**. Ce résultat fondamental résulte du calcul complet de l'énergie.

6.4 **a**. La démonstration est donnée dans la fiche 99.

6.5 **b**. La masse est proportionnelle à Z, nombre de composants présents.

6.6 **a**. Ce résultat est une donnée fondamentale de la cristallographie.

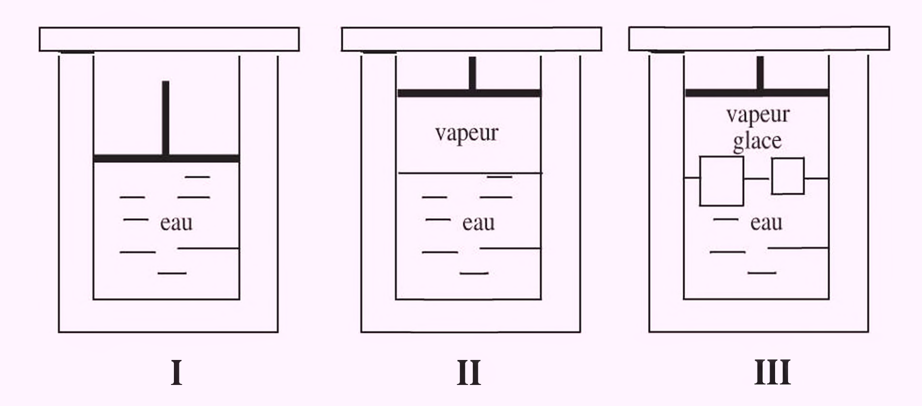
6.7 **b**. La démonstration de ce résultat est faite dans la fiche 104.

6.8 **c**. Cette propriété est définie dans la fiche 105.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 488).

6.1 On se propose d'étudier la règle des phases à l'aide des exemples suivants où chaque système est en équilibre au sein d'une enceinte thermostatée.



Quelle est la variance (v = c + 2 – ϕ, c = composants, ϕ = phases) dans chaque cas, et quelles sont les variables indépendantes ?

6.2

a) Pourquoi l'eau bout-elle à une température fixe dans les conditions usuelles de pression ?

b) Comment la température d'ébullition varie-t-elle quand on abaisse la pression dans un vase clos ?

c) Faut-il plus ou moins de temps pour cuire un œuf au sommet du Mont-Blanc ?

6.3

a) Calculer la pression exercée par une mole de dihydrogène occupant un volume de 1 L à 0 °C.

b) Quelle est cette pression exprimée en bars ?

c) Calculer la même pression avec l'équation de van der Waals :

$$(p + \mathrm{a}/V_\mathrm{m})(V_\mathrm{m} - \mathrm{b}) = \mathrm{R}T.$$

On donne : 0 °C = 273 K, R = 8,314 J · mol^{-1} · K^{-1} = 0,008314 L · bar · mol^{-1} · K^{-1} avec 1 bar = 10^5 Pa. Dans l'équation de van der Waals, prendre a = 0,2464 et b = 0,02666 si V est en L et P en bar.

6.4 La théorie cinétique des gaz de Boltzmann établit que l'énergie interne d'un gaz parfait est donnée par :

$$U = 3/2n\mathrm{R}T$$

et que l'énergie cinétique par atome est $E_\mathrm{C} = 3/2\mathrm{k_B}T$ où $\mathrm{k_B}$ est la constante de Boltzmann. Dans toute la suite, nous prendrons R = 8,314 J · mol^{-1} · K^{-1}, $\mathrm{N_A}$ = 6,022 × 10^{23} mol^{-1}.

Considérons une mole d'hélium à volume constant.

a) Dans ce gaz, les atomes ne sont pratiquement pas liés par les forces de van der Waals. Pourquoi ?

b) Pour augmenter la température du gaz de 1 °C, il faut fournir l'énergie $C_v\Delta T$ avec ΔT = 1.

Pourquoi dT est-il exprimé de la même façon pour des degrés Celsius ou Kelvin ? Exprimer C_v en fonction de R. Quelle est la particularité de cette valeur ?

c) Relier la constante de Boltzmann au nombre d'Avogadro N_A. Calculer k_B.

6.5 À 7 000 m environ d'altitude, l'eau bout à 72 °C.

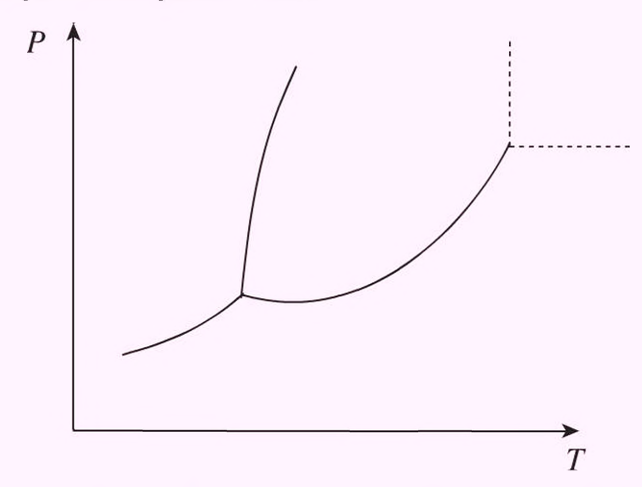
a) Calculer la pression qui règne à cette hauteur en utilisant l'équation de Clapeyron. On prendra pour l'enthalpie molaire de vaporisation $\Delta H_{vap} = 42\,000$ J · mol^{-1} et $P = 1{,}013 \times 10^5$ Pa à $T = 373$ K.

b) Quelle est cette pression exprimée en atmosphères ?

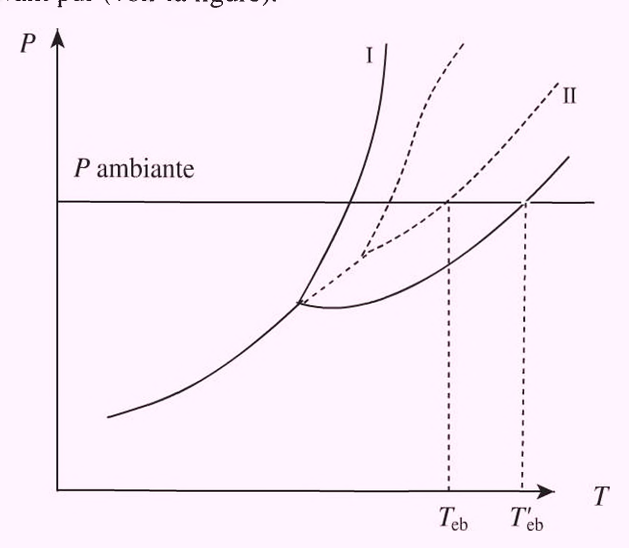
R = 8,314 J · mol^{-1} · K^{-1}, 1 Pa = 9,9869 × 10^{-6} atm.

6.6 Le coefficient de dilatation volumique est défini par $\Delta V = \beta_V \times V_0 \times \Delta T$. En déduire le coefficient de dilatation pour un gaz parfait.

6.7 Compléter le diagramme de phases suivant :



6.8 Étude de la loi de Raoult. Considérons les diagrammes de phases I et II. Les courbes I (traits pleins) correspondent au mélange d'un solvant A et d'un soluté S non ionique, de solubilité m_s (m_s est la masse de S divisée par la masse totale du solvant pur). Les courbes II (en pointillés) correspondent au solvant pur (voir la figure).



a) À la pression ambiante, quel est l'effet de l'ajout de S sur la température d'ébullition du solvant A ?

b) On pose $\Delta T_{eb} = K_{eb} \times m_s$, avec T généralement exprimée en °C (loi de Raoult). Pour le benzène $K_{eb} = 2{,}60$. En déduire le changement de température d'ébullition pour des solutions contenant 0,5 g et 5 g de S dans 50 g de benzène. Quel type de thermomètre doit-on utiliser pour effectuer les mesures ?

6.9 Rappel sur les unités de longueur. Les chimistes utilisent souvent l'amgström (Å, 10^{-10} m). Selon les disciplines, on utilise aussi le nanomètre 1 nm = 10^{-9} m ou le picomètre : 1 pm = 10^{-12} m. La correspondance est simple : 1 nm = 10 Å = 1 000 pm, 1 Å = 100 pm, etc. Ces unités sont souvent utilisées en fonction des traditions des auteurs.



Le fullerène, de formule C_{60} possède la structure d'une sphère constituée d'atomes de carbone. Il cristallise dans le réseau cubique à faces centrées. Le volume de la maille, de côté a, est égal à $2{,}8092 \times 10^{-27}$ m^3.

a) Quelle est la plus courte distance entre deux sphères dans le réseau ?

b) Si nous considérons que deux sphères proches sont séparées par la même distance que deux feuillets du graphite, soit 3,36 Å, évaluer le rayon du fullerène.

6.10 Le fer pur cristallise dans le système cubique centré. Le côté de la maille est $a = 2{,}86 \times 10^{-10}$ m.

a) Quelle est la masse volumique du fer ? (La masse molaire du fer est 55,847 et $N_A = 6{,}022 \times 10^{23}$ mol^{-1}).

b) Calculer le rayon atomique du fer dans ce réseau.

6.11 Le titane, Ti (masse molaire 47,867), cristallise dans le système hexagonal semi-compact que l'on traite comme le système hexagonal compact. Les paramètres de la maille sont $a = b = 0{,}295$ nm, $c = 0{,}468$ nm.

a) Calculer la masse volumique du titane.

b) Calculer le rayon de la sphère attachée à chaque atome.

Chapitre 7
Les équilibres chimiques



Objectifs

Ce chapitre traite des équilibres chimiques en solution aqueuse.

Les fiches 107 à 115 sont consacrées à la thermodynamique des équilibres et permettent de se familiariser avec les grandeurs importantes pour l'étude des équilibres chimiques, en particulier l'enthalpie libre de réaction. Elles introduisent également le principe de Le Châtelier, qui permet de prévoir qualitativement le sens de déplacement d'un équilibre suite à la modification d'un facteur d'équilibre.

Les fiches 116 à 127 sont relatives aux équilibres d'oxydo-réduction (échange d'électrons). Les principales définitions sont données et nous montrons notamment comment déterminer si une réaction redox est possible. Les notions de potentiels et d'électrode de référence sont présentées, ainsi que le principe du dosage d'une espèce redox.

Les fiches 128 à 144 traitent des équilibres acide-base (échange de protons), en commençant par la définition des acides et bases de Brönsted. Nous présentons ensuite le principe du calcul du pH d'une solution aqueuse, puis le principe des dosages pH-métriques. La notion de solution tampon et le principe de leur préparation sont présentés.

Enfin, les équilibres de complexation (échange de ligands) et de précipitation sont expliqués (fiches 145 à 150), en montrant comment les notions d'acido-basicité sont parfois nécessaires pour étudier de tels équilibres.

Les bonus web sur www.chimie-generale.net

- Testez vos connaissances sur ce chapitre avec le quiz en ligne corrigé et commenté !



La spontanéité d'une réaction chimique

Lors de l'étude des réactions chimiques, il est intéressant de déterminer si la réaction entre les réactifs est spontanée ou non. L'enthalpie libre de réaction que nous allons définir permet de répondre à cette question.

1. Définition de l'avancement d'une réaction

L'avancement d'une réaction, exprimé en mol et noté ξ, pour une réaction totale ou équilibrée du type :

$$aA + bB \underset{2}{\overset{1}{\rightleftarrows}} pP + qQ \qquad (1)$$

est défini par :

$$\xi = \frac{1}{\nu_i}(n_{i(t)} - n_{i(t=0)})$$

$$\text{soit } n_{i(t)} = n_{i(t=0)} + \nu_i \xi$$

où ν_i : coefficient stœchiométrique algébrique, $\nu_i < 0$ pour les réactifs et $\nu_i > 0$ pour les produits ; $n_{i(t)}$: nombre de moles de i à l'instant t ; $n_{i(t=0)}$: nombre de moles de i à l'instant initial ($t = 0$).

Comme son nom l'indique, l'avancement permet de caractériser comment la réaction progresse en fonction du temps. C'est une grandeur extensive s'exprimant en mol.

En considérant la variation infinitésimale du nombre de moles de réactifs ou de produits : $dn_i = \nu_i d\xi$.

Pour la réaction (1), on a :

$$\xi = -\frac{n_A(t) - n_A(t=0)}{a} = -\frac{n_B(t) - n_B(t=0)}{b} = \frac{n_P(t) - n_P(t=0)}{p} = \frac{n_Q(t) - n_Q(t=0)}{q}$$

2. Définition de l'enthalpie libre de réaction

L'enthalpie libre de réaction correspond à la variation d'enthalpie libre du système ramenée à une unité d'avancement de réaction, à température et pression constantes :

$$\Delta_r G = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$

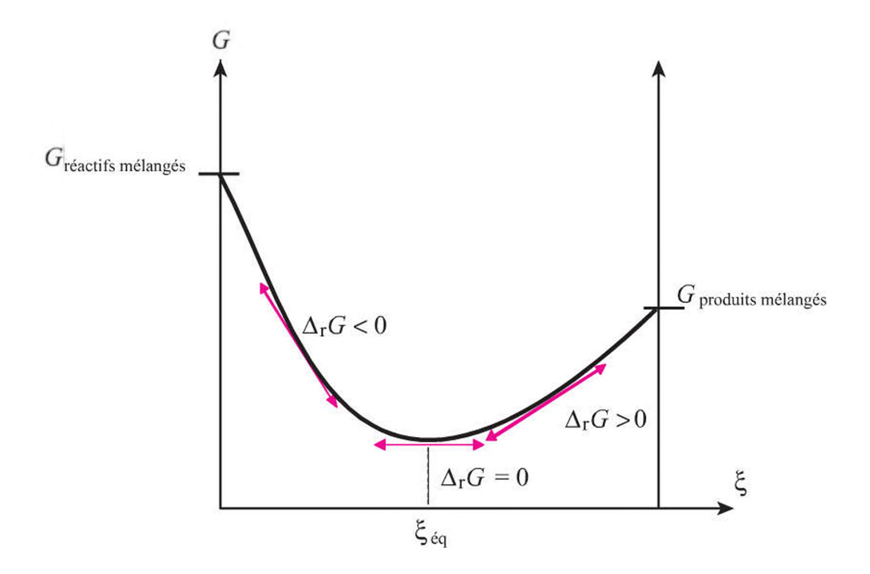
L'enthalpie libre de réaction est une grandeur intensive. Ce n'est pas une différence de la valeur de G entre deux états, mais la pente de la tangente à la courbe représentant G en fonction de ξ, à T et P constantes. $\Delta_r G$ est une grandeur locale au point d'avancement ξ et dépend donc de la composition du système (figure suivante).

Une réaction est spontanée si d$G < 0$, ce qui équivaut, à T et P constantes, à $\Delta_r G \times d\xi < 0$, soit : $\Delta_r G < 0$ car l'avancement ξ augmente dans le sens direct, donc $d\xi > 0$.

La réaction avance donc dans le sens direct si la pente de G en fonction de ξ est négative.

Prenons l'exemple de l'évolution de G représentée sur la figure 1 en fonction de ξ pour la réaction :

- si $\Delta_r G = 0$: l'enthalpie libre est minimale, le système est à l'équilibre ;
- si $\Delta_r G < 0$: l'évolution de la réaction est spontanée dans le sens 1 jusqu'à atteindre l'état d'équilibre pour lequel $\xi = \xi_{eq}$. La réaction est thermodynamiquement possible dans le sens 1, aussi appelé **sens direct** ;
- si $\Delta_r G > 0$: la réaction est impossible dans le sens 1. En revanche, la réaction est spontanée dans le sens 2 (aussi appelé **sens indirect**), jusqu'à l'équilibre pour lequel $\xi = \xi_{eq}$.



Exemple d'évolution de l'enthalpie libre en fonction de l'avancement.
***G* présente un minimum pour lequel le système est à l'équilibre**

Si nous fixons l'activité des constituants égale à l'unité, l'enthalpie libre de réaction devient égale à l'enthalpie libre de réaction standard, notée $\Delta_r G^0$:

$$\Delta_r G^0 = \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi}\right)_{T,P}$$



Le potentiel chimique

Lorsqu'une réaction chimique se produit, la composition du système est modifiée. Ces modifications doivent être prises en compte dans les expressions des fonctions d'état extensives pour décrire l'évolution du système.

1. Définition

Dans le cas de l'intervention d'une réaction chimique à i constituants, l'expression de la différentielle de l'énergie interne est :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

$$\text{où } \mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - P\mathrm{d}V + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j \neq n_i} \mathrm{d}n_i$$

μ_i, grandeur intensive, est appelé potentiel chimique de l'espèce chimique i et vaut par définition :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{S,V,n_j \neq n_i} \quad \text{(l'unité de } \mu_i \text{ est le J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

La différentielle dH en fonction du potentiel chimique s'exprime :

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i$$

Dans ce cas, le potentiel chimique est défini comme :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{S,P,n_j \neq n_i}$$

La différentielle de l'enthalpie libre dG s'exprime aussi en fonction du potentiel chimique :

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_i \mu_i \mathrm{d}n_i = V\mathrm{d}P - S\mathrm{d}T + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i} \mathrm{d}n_i$$

$$\text{Potentiel chimique} \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq n_i}$$

Cette dernière définition du potentiel chimique est le plus souvent utilisée car les conditions de réaction sont souvent isotherme et isobare.

L'expression de G en fonction du potentiel chimique est :

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \sum_i n_i \mu_i$$

À T et P constantes, $dT = 0$ et $dP = 0$, l'expression de dG est : $dG = \sum_i \mu_i dn_i$
À l'équilibre, il a été montré que $dG = 0$.
Donc, pour un équilibre et à T et P constantes : $\sum_i \mu_i dn_i = 0$

Pour qu'une réaction soit spontanée, l'enthalpie libre du système doit diminuer, soit $dG < 0$. Donc, une réaction est spontanée si : $\sum_i \mu_i dn_i < 0$

2. L'expression du potentiel chimique

Cas d'un gaz parfait pur

L'expression du potentiel chimique dans le cas simple d'un gaz parfait pur est importante car elle est ensuite utilisée comme modèle pour l'établissement du potentiel chimique dans les phases condensées.

Dans ce cas, dG s'écrit, à T constante : $dG = V\,dP$

Or $V = \dfrac{nRT}{P}$, donc $dG = nRT\dfrac{dP}{P}$

Par intégration entre la pression standard $P^0 = 1$ bar et la pression P du gaz parfait :

$$G(T,P) = G^0(T) + nRT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

En dérivant cette expression par rapport au nombre de moles n, on obtient l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur :

$$\mu(T,P) = \mu^0(T) + RT\ln\left(\frac{P}{P^0}\right)$$

avec $\mu^0(T)$ le potentiel chimique standard du gaz sous la pression standard P^0, à la température T.

Cas d'un gaz parfait dans un mélange idéal de gaz

Quand un gaz, supposé parfait, est mis en mélange, la pression P dans l'expression précédente est remplacée par la pression partielle du gaz i, P_i. Ainsi, le potentiel chimique de chaque gaz parfait i dans le mélange est :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\frac{P_i}{P^0}\right) = \mu_i^0(T) + RT\ln x_i$$

avec $x_i = P_i/P^0$ et $\mu_i^0(T)$ potentiel chimique standard du gaz i pur à la pression standard P^0 et à la température T.

Cas d'un gaz réel dans un mélange de gaz

Dans le cas des gaz réels, les interactions entre molécules ne sont plus négligeables ; la pression partielle du gaz, P_i, est remplacée dans l'expression précédente par sa fugacité, notée f_i :

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\frac{f_i}{P^0}\right) = \mu_i^0(T) + RT\ln\left(\frac{\gamma_i P_i}{P^0}\right)$$

La fugacité a les dimensions d'une pression et est définie comme : $f_i = \gamma_i P$ où γ_i est appelé le coefficient de fugacité du gaz i. γ_i est un nombre sans dimension. Il est égal à 1 dans le cas idéal, c'est-à-dire pour un gaz parfait.



Le potentiel chimique en phase condensée

Une phase condensée correspond à une phase liquide ou une phase solide. Dans le cas de l'eau pure, par exemple, les phases condensées sont l'eau liquide et la glace.

1. L'expression du potentiel chimique d'un corps pur dans une phase condensée

dG étant une différentielle totale exacte, ses dérivées partielles croisées sont égales :

$$\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)=\frac{\partial}{\partial n}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)$$

$$\text{or } \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)=\mu$$

$$\text{et } \frac{\partial}{\partial n_i}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)=V_{\mathrm{m}}^*$$

où V_m^* représente le volume molaire du corps pur, soit $\frac{\partial \mu}{\partial P}=V_{\mathrm{m}}^*$ d'où $\mathrm{d}\mu=V_{\mathrm{m}}^*\,\mathrm{d}P$.

Soit, par intégration : $\mu=\mu^0(T)+V_{\mathrm{m}}^*(P-P^0)$.

Or, le volume molaire d'un corps pur dans une phase condensée est généralement très faible et pour de faibles variations de pression, on peut considérer que $V_{\mathrm{m}}^*(P-P^0)\approx 0$.

On obtient ainsi l'expression du potentiel chimique : $\mu = \mu^0(T)$.

2. L'expression du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange idéal

Solide en solution solide idéale

Dans une solution solide idéale, les interactions entre molécules sont identiques. Dans ce cas, l'expression du potentiel chimique d'un constituant i est similaire à celle d'un gaz parfait :

$$\mu_{\mathrm{i}}(T,P)=\mu_{\mathrm{i}}^{0}(T)+\mathrm{R}T\ln x_{\mathrm{i}}$$

avec x_{i} : fraction molaire du constituant i

Soluté dans une solution liquide idéale

L'expression du potentiel chimique est similaire à celle établie pour les solides :

$$\mu_{\mathrm{i}}(T,P)=\mu_{\mathrm{i}}^{0}(T)+\mathrm{R}T\ln x_{\mathrm{i}}$$

Cependant, en phase liquide, plutôt que d'exprimer le potentiel en fonction de la fraction molaire x_{i}, il est coutumier d'utiliser la concentration de l'espèce chimique i, C_{i}, alors, l'expression du potentiel chimique d'un constituant i en solution idéale devient :

$$\mu_i(T,P)=\mu_i^0(T)+RT\ln\left(\frac{C_i}{C^0}\right)$$

avec C_i : concentration du constituant i et C^0 : concentration standard = 1 mol · L^{-1}.

3. L'expression du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange réel

Solide en solution solide réelle

$$\mu_i(T,P)=\mu_i^0(T)+RT\ln\gamma_i x_i$$

Où γ_i représente le coefficient d'activité du constituant i.

Dans le cas d'un solide en solution solide idéale, on doit retrouver l'expression du potentiel chimique du corps pur, ce qui signifie que γ_i est égal à 1.

Soluté dans une solution liquide réelle

En solution liquide réelle, le potentiel chimique s'exprime :

$$\mu_i(T,P)=\mu_i^0(T)+RT\ln\left(\frac{\gamma_i C_i}{C^0}\right)$$

Dans le cas idéal nous retrouvons l'expression données plus haut pour un soluté dans une solution liquide idéale, avec γ_i égal à 1.

Que ce soit en solution solide ou liquide, le coefficient d'activité traduit la différence entre les interactions entre les molécules dans le mélange réel et celles dans le corps pur.

En solution solide idéale ou liquide idéale : $\gamma_i = 1$

4. L'expression générale du potentiel chimique : définition de l'activité

Pour les solutions solides ou liquides, l'expression générale du potentiel chimique d'une espèce chimique i est :

$$\mu_i(T,P)=\mu_i^0(T)+RT\ln a_i$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique standard du constituant i pur à la température T, à la pression standard P^0 ; a_i est appelée l'activité de l'espèce chimique i.

L'activité, telle que nous l'avons définie, est référée par rapport au comportement du corps pur, selon :

$$a_i=\exp\left(\frac{\mu_i(T,P)-\mu_i^0(T)}{RT}\right)$$

L'activité est une grandeur sans dimension. Lorsqu'un constituant est pur, son activité est égale à 1. Dans l'état standard, l'activité d'une espèce est égale à 1.

Les expressions des activités en phase gaz, liquide et solide sont résumées en fiche 110.


Fiche 110



L'activité d'un constituant

1. Définition

L'expression générale du potentiel chimique d'un constituant *i* est :



Fiches 108 et 109

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

À partir de cette définition et des expressions du potentiel chimique, le tableau suivant résume l'expression de l'activité d'une espèce dans divers cas.

Phase	Nature et état physique du constituant	Expression de l'activité
Gaz	Gaz parfait pur	$a_i = P/P^0$
	Gaz parfait i dans un mélange de gaz	$a_i = P_i/P^0$
	Gaz réel i dans un mélange de gaz	$a_i = f_i P_i/P^0$
Liquide	Liquide pur	$a_i = 1$
	Solvant d'une solution diluée	$a_{solvant} = 1$
	Soluté i en solution diluée idéale	$a_i = C_i/C^0$
	Soluté i en solution réelle	$a_i = \gamma_i C_i/C^0$
Solide	Solide pur	$a_i = 1$
	Solide i en solution solide idéale	$a_i = x_i$
	Solide i en solution solide réelle	$a_i = \gamma_i x_i$

P^0 : pression standard = 1 bar ; P : pression en bar ; P_i : pression partielle du gaz i en bar ; C^0 : concentration standard = 1 mol · L^{-1} ; C_i : concentration du soluté i en mol · L^{-1} ; x_i : fraction molaire de i ; f_i : coefficient de fugacité du constituant i gazeux ; γ_i : coefficient d'activité du constituant i

Dans le cas idéal, les coefficients d'activité et les coefficients de fugacité sont égaux à 1 : $\gamma = 1$.

Un coefficient de fugacité différent de 1 dans le cas des gaz indique un écart au comportement du gaz parfait.

Dans le cas des solutions liquides, nous considérerons les solutions comme idéales et nous utiliserons l'échelle de molarité (concentration en mol · L^{-1}) pour calculer l'activité d'un soluté (voir ci-dessous).

Il est possible d'utiliser l'échelle des **fractions molaires** ou l'échelle des **molalités** à la place de la molarité.

La **molalité** d'un constituant i d'un mélange, notée m_i, est définie comme le nombre de moles de constituant rapporté à 1 kg de solvant :

$$m_i = \frac{n_i}{m_{solvant}}$$

La molalité est indépendante du volume de solution et est donc indépendante de la température, contrairement à la concentration molaire, qui dépend du volume et donc de la température.

2. Les systèmes idéaux

Par la suite, dans tout le chapitre 7, les gaz seront supposés parfaits et les solutions idéales. Dans ce cas, les coefficients d'activités de tous les constituants sont égaux à 1.

L'activité d'un solide pur est égale à 1.

L'activité d'un soluté i en solution idéale est égale à :

$$a_{\mathrm{i}} = \frac{C_{\mathrm{i}}}{C^0}$$

Pour alléger l'expression de l'activité d'un soluté, C^0 n'est pas toujours explicitement écrite, puisqu'égale à 1 mol · L^{-1}.

Exemple

Considérons une solution aqueuse contenant de l'iode à la concentration 0,1 mol · L^{-1}.

L'activité de l'iode I_2 est : $a_{I_2} = \frac{0{,}1}{C^0} = 0{,}1$.

L'activité d'un gaz parfait i dans un mélange de gaz est égale à :

$$a_{\mathrm{i}} = \frac{P_{\mathrm{i}}}{P^0}$$

Pour alléger l'expression de l'activité d'un gaz, P^0 n'est pas toujours explicitement écrite, puisqu'égale à 1 bar.

Exemple

Considérons un mélange de deux gaz, N_2 et O_2, de pressions partielles respectivement égales à 1 000 Pa et 3 000 Pa, leur activité est égale à :

$$a_{N_2} = \frac{1\,000 \times 10^{-5}\,\text{bar}}{P^0} = 10^{-2} \text{ et } a_{O_2} = \frac{3\,000 \times 10^{-5}\,\text{bar}}{P^0} = 3 \times 10^{-2}$$



L'enthalpie libre de réaction chimique à T et P constantes

1. L'expression de l'enthalpie libre de réaction

En fonction des potentiels chimiques

L'enthalpie libre de réaction est égale à : $\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$.

Pour exprimer $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimiques, on fait intervenir la dérivée partielle de G par rapport à n_i.

$$\Delta_r G = \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)\left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right)$$

$$\text{or } \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = \mu_i$$

$$\text{et } \left(\frac{\partial n_i}{\partial \xi}\right) = \nu_i$$

$$\text{Soit : } \Delta_r G = \sum_i \nu_i \mu_i \text{ ou } \Delta_r G = \sum_i (\nu_i \mu_i)_{\text{produits}} - \sum_i (|\nu_i| \mu_i)_{\text{réactifs}}$$

$$\text{De même : } \Delta_r G° = \sum_i (\nu_i \mu_i^0)_{\text{produits}} - \sum_i (|\nu_i| \mu_i^0)_{\text{réactifs}}$$

En fonction des activités

Exprimons maintenant l'enthalpie libre de réaction en fonction des activités, sachant que l'expression générale du potentiel chimique d'un constituant i d'un système est :


Fiche 110

$$\mu_i(T,P) = \mu_i^0(T) + RT \ln a_i$$

$$\text{or } \Delta_r G = \sum_i (\nu_i \mu_i)_{\text{produits}} - \sum_i (|\nu_i| \mu_i)_{\text{réactifs}}$$

$$\text{donc } \Delta_r G = \sum_i (\nu_i (\mu_i°_{\text{produits}} + RT \ln a_{i\text{produits}}) - \sum_i (|\nu_i| (\mu_i°_{\text{réactifs}} + RT \ln a_{i\text{réactifs}})$$

En regroupant les termes, on obtient :

$$\Delta_r G = (\sum_i \nu_i \mu_i°_{\text{produits}} - \sum_i |\nu_i| \mu_i°_{\text{réactifs}}) + \sum_i (\nu_{i\text{produits}} RT \ln a_{i\text{produits}}) - \sum_i (|\nu_i|_{\text{réactif}} RT \ln a_{i\text{réactifs}})$$

$$\text{D'où : } \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT(\sum_i (\nu_{i\text{produits}} \ln a_{i\text{produits}}) - \sum_i (|\nu_i|_{\text{réactifs}} \ln a_{i\text{réactifs}}))$$

$$\text{Soit } \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \text{ ou } \Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{\prod_i (a_i^{\nu_i})_{\text{produits}}}{\prod_i (a_i^{|\nu_i|})_{\text{réactifs}}}$$

Le produit $\prod_i a_i^{\nu_i}$ est appelé **quotient réactionnel** et est noté Q.

$$Q = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

La définition de Q permet de simplifier l'expression de $\Delta_r G^0$ sous la forme :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$$

Appliquons la relation obtenue pour l'enthalpie libre de réaction à la réaction du type : aA + bB ⇆ pP + qQ.

L'enthalpie libre de réaction s'exprime :

$$\Delta_r G = \Delta_r G° + RT \ln\left(\frac{a_P^p \times a_Q^q}{a_A^a \times a_B^b}\right)$$

2. La loi d'action des masses ou loi de Guldberg et Waage

À l'équilibre, l'enthalpie libre du système est minimale, par conséquent : $\Delta_r G = 0$.

Or $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$, donc, à l'équilibre : $\Delta_r G^0 = -RT \ln Q_{éq}$.

Le quotient réactionnel prend une valeur particulière à l'équilibre, $Q_{éq}$, appelée constante d'équilibre standard et notée K.

Pour la réaction : aA + bB ⇆ pP + qQ, la loi d'action des masses s'écrit :

$$K = \frac{(a_P^p)_{éq} \times (a_Q^q)_{éq}}{(a_A^a)_{éq} \times (a_B^b)_{éq}}$$

Cette loi a historiquement été montrée dans les années 1860 par deux chimistes norvégiens, Cato Maximilian Guldberg et Peter Waage, qui lui ont donné leurs noms.

La constante d'équilibre K est sans dimension puisque les activités des réactifs et des produits sont sans dimension.

On obtient donc la relation :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K$$

$$\text{Soit : } \ln K = -\frac{\Delta_r G^0}{RT}$$

$$\text{ou encore } K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$

La valeur de la constante d'équilibre K dépend uniquement de la température.

On peut formuler l'expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de Q et K :

$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln Q$$



Prévoir l'évolution d'une réaction chimique

1. L'évolution spontanée d'une réaction chimique



Fiche 111

L'enthalpie libre de réaction s'exprime en fonction de Q et K :

$$\Delta_r G = -RT \ln K + RT \ln Q$$

$$\text{Soit } \Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K}$$

Nous avons vu que l'évolution spontanée d'une réaction dans le sens direct correspond à $\Delta_r G < 0$.

Ainsi, puisque $\Delta_r G = RT \ln \frac{Q}{K}$, il suffit de comparer le quotient réactionnel, c'est-à-dire le produit instantané des activités des constituants du système, à la constante d'équilibre pour déterminer si une réaction est spontanée dans le sens direct (de la gauche vers la droite).

Si Q est plus petit que K (par exemple si seuls les réactifs ont été introduits), alors l'enthalpie libre de réaction est négative et la réaction est favorisée dans le sens direct. En revanche, si Q est plus grand que K, la réaction est favorisée dans le sens indirect.

- si $Q < K$ alors $\Delta_r G < 0$, la réaction se produit dans le sens direct ;
- si $Q > K$ alors $\Delta_r G > 0$, la réaction se produit dans le sens indirect ;
- si $Q = K$ alors $\Delta_r G = 0$, la réaction est à l'équilibre.

Lorsque l'activité de chaque constituant de la réaction est égale à l'unité :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0$$

$$\text{Or, } \Delta_r G = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0$$

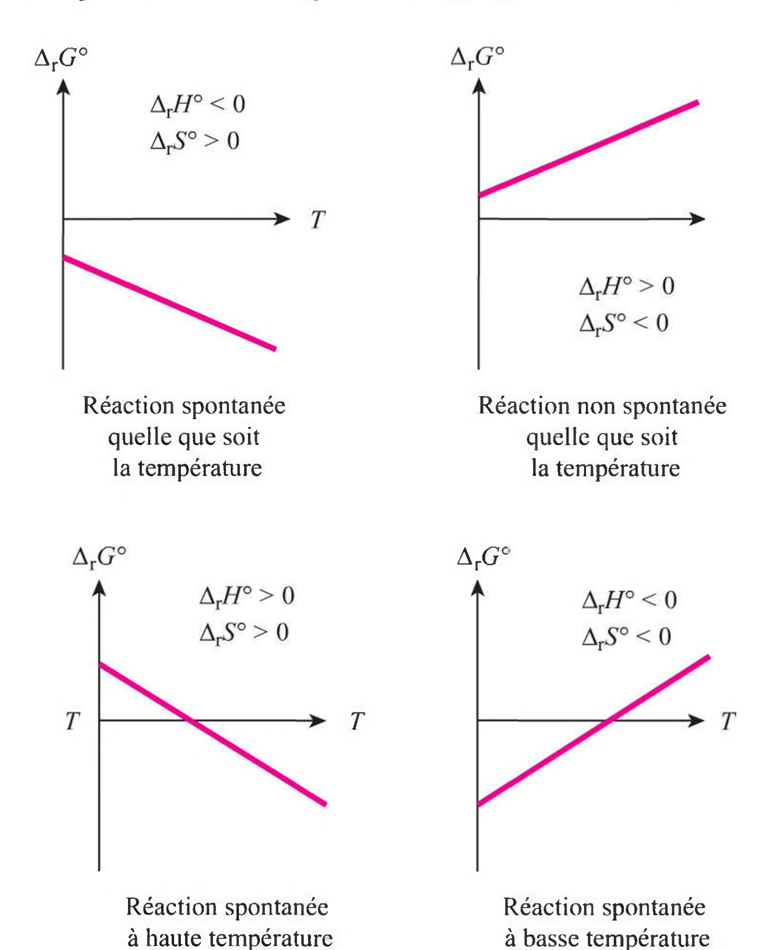
Dans ces conditions, le critère de spontanéité est donc :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T\Delta_r S^0 < 0$$

Quatre cas simplifiés sont représentés sur la figure ci-après en fonction du signe de $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$, en faisant l'hypothèse que $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ sont indépendantes de la température dans le domaine étudié.

On observe que même si une réaction est exothermique ($\Delta_r H^0 < 0$), elle n'est pas forcément favorable si la variation d'entropie est négative, ce qui montre l'importance de l'introduction du second principe.

Ce n'est pas l'enthalpie H mais l'enthalpie libre G qui gouverne les réactions chimiques.



Évolution de l'enthalpie libre de réaction standard en fonction de la température, selon le signe de $\Delta_r H°$ et $\Delta_r S°$

2. Le couplage de réactions chimiques

Certaines réactions s'avèrent thermodynamiquement impossibles dans le sens direct, leur enthalpie libre de réaction étant positive. Cependant, une réaction ayant une enthalpie de réaction positive peut malgré tout se produire, par **couplage** avec une réaction chimique qui possède une enthalpie de réaction négative. Dans ce cas, la réaction à enthalpie de réaction positive constitue une étape parmi un processus assez complexe qui peut compter de nombreuses réactions. Cette réaction « emprunte » alors de l'énergie à la réaction spontanée pour pouvoir se produire.

Ce type de réaction appelée **réaction couplée** est particulièrement important en biologie. C'est le cas par exemple de la phosphorylation du glucose.



Les équilibres chimiques

Toute réaction chimique entre des réactifs se caractérise par un équilibre, qui peut être symbolisé par :

	A	+	B	$\underset{2}{\overset{1}{\leftrightarrows}}$	P	+	Q
$t = 0$	n_A		n_B				
$t_{éq}$	$n_A - \xi$		$n_B - \xi$		ξ		ξ

La réaction s'effectue dans les deux sens : le ou les produits donnent la réaction inverse correspondant au sens de formation des réactifs. Au bout d'un temps suffisamment long, les concentrations des réactifs et des produits n'évoluent plus en fonction du temps : elles sont stationnaires. On dit alors que le système a atteint **l'état d'équilibre** (ou **l'état stationnaire**). Même si un système à l'équilibre donne l'impression d'être figé à l'échelle macroscopique, puisque les concentrations en réactifs et en produits ne varient plus, en réalité, l'équilibre est en fait un **équilibre dynamique**. En effet, à tout instant, à l'échelle microscopique, les produits de la réaction se combinent pour redonner les réactifs (sens 2) et les réactifs de départ réagissent aussi pour donner les produits (sens 1), et cela à des vitesses identiques. Ainsi les réactions « aller » et « retour » ont des vitesses égales et non nulles.

L'équilibre est représenté sur l'équation de réaction par une double flèche montrant que la réaction s'effectue vers la droite et vers la gauche.

On considérera par la suite que l'équilibre s'établit instantanément, quelle que soit la réaction étudiée.

1. Réaction équilibrée

Pour une réaction équilibrée du type : $aA + bB \leftrightarrows pP + qQ$, on rappelle que l'enthalpie libre de réaction est :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln \frac{a_P^p a_Q^q}{a_A^a a_B^b}$$


Fiche 111

Soit $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$, où $Q = \dfrac{a_P^p \times a_Q^q}{a_A^a \times a_B^b}$ où Q est le quotient réactionnel.

À l'équilibre, pour lequel $\Delta_r G = 0$, le quotient réactionnel prend une valeur particulière, appelée **constante d'équilibre** et notée K.

Loi d'action des masses : $K = \dfrac{(a_P^p)_{éq}(a_Q^q)_{éq}}{(a_A^a)_{éq}(a_B^b)_{éq}}$

Dans l'expression de la constante d'équilibre, les activités des produits et des réactifs sont les activités à l'équilibre, ce qui est représenté en mettant un indice $_{éq}$. La loi d'action des masses est utilisable pour tout type d'équilibre, qu'il soit en phase homogène ou hétérogène.

On obtient donc la relation : $\Delta_r G^0 = -RT \ln K$

La valeur de la constante d'équilibre K dépend uniquement de la température.

C'est une grandeur sans dimension.

Il est possible de déterminer la valeur de K à partir des données thermodynamiques. En effet :

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K \text{ et } \Delta_r G° = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$$

$$\text{D'où } -RT \ln K = \Delta_r H° - T\Delta_r S°$$

$$\text{Soit } \ln K = \frac{\Delta_r S°}{R} - \frac{\Delta_r H°}{RT}$$

On peut déterminer expérimentalement les valeurs de K et $\Delta_r H^0$, ce qui permet de déduire la valeur de $\Delta_r S^0$ à une température T.

2. Réaction totale

Une réaction chimique est considérée comme totale si tout le réactif limitant est consommé en fin de réaction, on obtient alors en fin de réaction le ou les produits ainsi que les réactifs en excès. En réalité, en fin de réaction, le réactif limitant est toujours présent mais en quantité infiniment faible. On considère qu'une réaction est totale (ou quasi-totale) si plus de 99 % du réactif en défaut ont été consommés.

Si les réactifs ont été introduits en proportion stœchiométrique, alors, pour une réaction en solution du type :

$$A + B \leftrightarrows P + Q \qquad (1)$$

la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[P]_{éq} \times [Q]_{éq}}{[A]_{éq} \times [B]_{éq}}$$

La réaction est considérée comme quasiment quantitative si la constante d'équilibre est supérieure à :

$$K = \frac{[P]_{éq} \times [Q]_{éq}}{[A]_{éq} \times [B]_{éq}} > \frac{99 \times 99}{1 \times 1} \approx 100 \times 100 = 10^4$$

Une réaction est considérée comme quasi totale si $K > 10^4$ dans le cas de (1). Si $K > 10^4$, l'équilibre est tellement déplacé vers la droite que la réaction inverse est négligeable.

Quand une réaction est totale, cela est traduit sur l'équation par une flèche simple, dirigée vers la droite, c'est-à-dire dans le sens de formation du ou des produits.

Dans notre exemple, si le réactif B est en défaut, il sera quasiment épuisé en fin de réaction :

	A	+	B	$\leftrightarrows$	P	+	Q	
$t = 0$	n_A		n_B					avec $n_A > n_B$
$t_{éq}$	$n_A - n_B$		ε		n_B		n_B	avec $\varepsilon \cong 0$



L'expression de la constante d'équilibre

1. Équilibre homogène

Un équilibre est dit **homogène** lorsque les différents constituants du système (réactifs et produits) sont dans une même phase (solide, liquide ou gaz).

Équilibre en solution diluée

Exemple

$$CH_3COOH_{aq} + NH_{3aq} \rightleftarrows CH_3COO^-_{aq} + NH_4^+{}_{aq}$$

Dans ce cas, tous les constituants sont solubilisés dans une phase liquide.

D'après la loi d'action des masses, la constante d'équilibre K s'écrit :

$$K = \frac{(a_{CH_3COO^-})_{éq} \times (a_{NH_4^+})_{éq}}{(a_{CH_3COOH})_{éq} \times (a_{NH_3})_{éq}}$$

En solution diluée, l'activité s'identifie à la concentration. Donc :

$$K = \frac{\frac{[CH_3COO^-]_{éq}}{C^0} \times \frac{[NH_4^+]_{éq}}{C^0}}{\frac{[CH_3COOH]_{éq}}{C^0} \times \frac{[NH_3]_{éq}}{C^0}} = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \times [NH_4^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq} \times [NH_3]_{éq}}$$

Le calcul de K sera fait en exprimant les concentrations en $mol \cdot L^{-1}$.

Pour simplifier l'expression de la constante d'équilibre, les indices $_{éq}$, indiquant que les concentrations sont les concentrations à l'équilibre, ne sont parfois pas indiqués.

Équilibre en phase gazeuse


Fiche 110

Dans le cas d'une réaction en phase gazeuse, l'activité s'exprime en fonction des pressions partielles des gaz dans le cas idéal.

Exemple

$$NO_{(g)} + 1/2O_{2(g)} \rightleftarrows NO_{2(g)}$$

La constante d'équilibre K s'écrit :

$$K = \frac{(a_{NO_2})_{éq}}{(a_{NO})_{éq}(a_{O_2})_{éq}^{1/2}}$$

En remplaçant les activités par leur expression en fonction des pressions partielles :

$$K = \frac{\frac{(P_{NO_2})_{éq}}{P^0}}{\frac{(P_{NO})_{eq}(P_{O_2})_{éq}^{1/2}}{(P^0)^{3/2}}} = \frac{(P_{NO_2})_{éq} \times (P^0)^{1/2}}{(P_{NO})_{éq} \times (P_{O_2})_{éq}^{1/2}}$$

Cette expression est parfois simplifiée en n'indiquant pas explicitement la pression standard :

$$K = \frac{(P_{NO_2})_{éq}}{(P_{NO})_{éq}(P_{O_2})_{éq}^{1/2}}$$

Dans le calcul de K, les pressions partielles doivent être exprimées en bar.

2. L'équilibre hétérogène

Un équilibre est dit **hétérogène** lorsque les différents constituants du système (réactifs et/ou produits) sont dans des phases différentes.

Exemple

$$2\ CH_3COOH_{(aq)} + CaCO_{3(s)} \rightleftarrows 2\ CH_3COO^-_{(aq)} + Ca^{2+}_{(aq)} + CO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

La constante d'équilibre, exprimée en fonction des activités est :

$$K = \frac{(a_{CH_3COO^-})^2_{éq}(a_{Ca^{2+}})_{éq}(a_{CO_2})_{éq}(a_{H_2O})_{éq}}{(a_{CH_3COOH})^2_{éq}(a_{CaCO_3})_{éq}}$$

L'activité d'un soluté s'exprime en fonction de sa concentration, celle d'un gaz, en fonction de sa pression partielle. Dans cet équilibre, $CaCO_3$ est solide, son activité est égale à 1. L'activité de l'eau, le solvant, est égale à 1.


Fiche 110

L'expression de la constante d'équilibre est donc avec ces considérations :

$$K = \frac{\dfrac{[CH_3COO^-]^2_{éq}}{(C^0)^2} \times \dfrac{[Ca^{2+}]_{éq}}{C^0} \times \dfrac{(P_{CO_2})_{éq}}{P^0}}{\dfrac{[CH_3COOH]^2_{éq}}{(C^0)^2}}$$

$$K = \frac{[CH_3COO^-]^2_{éq} \times [Ca^{2+}]_{éq} \times (P_{CO_2})_{éq}}{[CH_3COOH]^2_{éq} \times C^0 \times P^0}$$

Lors du calcul de la constante d'équilibre, les pressions partielles doivent être exprimées en bar et les concentrations en $mol \cdot L^{-1}$.

L'expression de K est parfois simplifiée en ne faisant pas apparaître explicitement la pression standard P^0 et la concentration standard C^0, égales à 1 bar et 1 $mol \cdot L^{-1}$ respectivement.



La loi de Le Châtelier

Lorsqu'un système est à l'équilibre, la proportion relative des réactifs et des produits ne varie plus. Cependant, si on modifie un des paramètres de l'équilibre, il est possible de déplacer l'équilibre vers la droite, c'est-à-dire dans le sens de formation des produits ou bien vers la gauche, dans le sens de formation des réactifs.

1. La loi de Le Châtelier ou principe de modération

Une fois que le système a atteint son état d'équilibre, il est possible de déplacer cet équilibre en modifiant par exemple la composition du système (en réactifs ou en produits).

Le sens d'évolution du système a été décrit qualitativement par Le Châtelier de la façon suivante : toute modification d'un des facteurs d'équilibre (température, pression, composition) d'un système à l'équilibre entraîne une évolution spontanée du système dans le sens qui tend à s'opposer à cette modification jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre.

Les facteurs d'équilibre sont de deux types :

- les facteurs de milieu : pression, température ;
- les facteurs de composition : pression partielle, concentration.

Voyons comment chacun de ces paramètres peut être utilisé pour déplacer un équilibre.

Influence de la concentration

À T et P constantes, d'après le principe de Le Châtelier : si on augmente la concentration de l'un des réactifs, l'équilibre se déplace dans le sens d'une consommation du réactif ajouté en excès, c'est-à-dire dans le sens direct. Si l'on augmente la concentration du ou des produits, la réaction se déplace pour entraîner la disparition du produit ajouté, c'est-à-dire dans le sens indirect.

À volume constant, l'ajout d'un constituant inerte vis-à-vis de la réaction ne modifie pas la position d'équilibre.

Influence de la pression (ou du volume)

Supposons un équilibre en phase gazeuse :

$$A_{(g)} + B_{(g)} \underset{\text{sens indirect}}{\overset{\text{sens direct}}{\rightleftarrows}} C_{(g)} \qquad (1)$$

À température constante :

- **Une augmentation de la pression totale** va conduire à faire évoluer le système de façon à faire diminuer le nombre de moles de gaz. Pour la réaction (1), si la pression totale est augmentée, l'équilibre se déplace dans le sens direct.
- **Une diminution de la pression totale** entraîne un déplacement de l'équilibre de façon à augmenter la pression par une augmentation du nombre de molécules gazeuses c'est-à-dire dans le sens indirect.

Si le nombre de molécules gazeuses est identique dans le membre de droite et de gauche de l'équation de réaction, la pression n'a pas d'influence sur l'équilibre. De même, s'il n'y a aucune molécule en phase gazeuse dans l'équilibre, la pression n'a pas d'influence sur l'équilibre.

Influence de la température

À pression et concentration en constituants constantes, une élévation de température tend à faire évoluer spontanément le système dans le sens d'une consommation de cette énergie sous forme de chaleur, donc dans le sens endothermique. Réciproquement, une diminution de température tend à faire évoluer la réaction dans le sens exothermique.

Si la réaction est athermique, la température ne peut influencer la position d'équilibre.

2. Équation de Van't Hoff

Une modification de température change la valeur de la constante d'équilibre. L'équation de Van't Hoff donne quantitativement l'influence de la température sur la constante d'équilibre K :

$$\frac{\mathrm{d}(\ln K)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

Nous avons vu que :

$$\left[\frac{\partial \frac{G}{T}}{\partial T}\right]_P = -\frac{H}{T^2} \text{ et } \Delta_r G_T^0 = -RT\ln K \Leftrightarrow K_T = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0}{RT}\right)$$


Fiche 92

$$\text{Il vient } \left[\frac{\partial \frac{\Delta_r G^0}{T}}{\partial T}\right]_P = -\frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

$$\text{d'où la relation } \frac{\mathrm{d}(\ln K)}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$$

L'équation de Van't Hoff permet de prévoir le sens d'évolution du système en fonction de la température. Lorsque T augmente :

- pour une réaction exothermique dans le sens direct, $\Delta_r H^0 < 0$ donc $\mathrm{d}(\ln K)/\mathrm{d}T < 0$: K diminue avec T ;
- pour une réaction endothermique dans le sens direct $\Delta_r H^0 > 0$ donc $\mathrm{d}(\ln K)/\mathrm{d}T > 0$: K augmente avec T.

Donc, connaissant la constante d'équilibre à une température, il faut connaître la variation d'enthalpie libre standard de réaction à une température quelconque pour calculer la constante d'équilibre à une autre température. En supposant $\Delta_r H^0$ constant dans l'intervalle de température $T_2 - T_1$, l'intégration de l'équation de Van't Hoff donne :

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = \ln\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = \frac{\Delta_r H°}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$



Les équilibres d'oxydo-réduction

De nombreuses réactions observées dans la vie courante mettent en jeu des transferts d'électrons entre espèces – la respiration, par exemple.

1. Définitions : oxydant et réducteur

Les réactions d'oxydo-réduction, aussi appelées plus simplement **réactions redox**, consistent en un échange d'électrons entre une espèce appelée réducteur et une espèce appelée oxydant. Par définition :

- un **oxydant** est une espèce susceptible d'accepter un ou plusieurs électrons ;
- un **réducteur** est une espèce susceptible de céder un ou plusieurs électrons.

Lorsqu'un oxydant accepte un ou plusieurs électrons, il se transforme alors en réducteur. À l'inverse, un réducteur qui cède un ou plusieurs électrons se transforme en oxydant. On définit ainsi un couple oxydant/réducteur, aussi appelé **couple redox**, au sein duquel des électrons sont transférés. Ce couple est généralement noté Ox/Red, où Ox représente l'oxydant et Red le réducteur.

L'échange d'électrons dans un couple redox est symbolisé par :

$$\text{Ox} + ne^- \rightleftarrows \text{Red} \qquad (1)$$

où n représente le nombre d'électrons échangés au sein du couple et e^- l'électron.

Cet échange d'électrons dans un couple redox est généralement appelé **demi-équation redox**.

Le sens direct de la réaction (1), correspondant à la formation du réducteur, s'appelle une **réduction**, tandis que le sens indirect, correspondant à la formation de l'oxydant, s'appelle **oxydation**.

Exemple

Fe^{3+}/Fe^{2+} est un couple redox, sa demi-équation s'écrit :

$Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$

Les espèces pouvant jouer soit le rôle d'oxydant soit le rôle de réducteur sont appelés **ampholytes**.

Par exemple, en notant A l'ampholyte :

$$\text{Ox}_1 + ne^- \rightleftarrows \text{A}$$
$$\text{A} + ne^- \rightleftarrows \text{Red}_2$$

C'est le cas par exemple du cation Fe^{2+} qui joue le rôle de réducteur dans le couple Fe^{3+}/Fe^{2+} et celui d'oxydant dans le couple $Fe^{2+}/Fe_{(s)}$.

Contrairement à d'autres types de réactions d'échange de particules, telles que les réactions acide/base (échange de protons) ou de complexation (échange de ligands), la particule échangée dans les réactions redox, l'électron, n'existe pas à l'état libre en solution aqueuse. D'où proviennent les électrons nécessaires à la réduction, et, de la même façon, où passent par exemple les électrons issus de l'oxydation ? Deux voies permettent de réaliser ces réactions de transfert d'électrons :

- Soit les électrons nécessaires à la réduction de l'oxydant en solution, noté Ox_1, sont fournis par un réducteur en solution d'un autre couple, noté Red_2 : $Ox_1 + Red_2 \rightleftarrows Red_1 + Ox_2$
  Les électrons sont donc transférés de l'espèce Red_2 à l'autre Ox_1. Lors de cet échange, l'oxydant du premier couple est réduit (en Red_1), et le réducteur de l'autre couple est oxydé (en Ox_2). On parle dans ce cas de réaction d'oxydo-réduction ou plus simplement de **réaction redox**.
- Soit l'échange d'électrons a lieu à l'interface entre un conducteur électronique (généralement constitué d'un fil métallique, aussi appelé électrode) et l'espèce Ox et/ou Red en solution. Dans ce cas, on parle de **réaction électrochimique**. Il s'agit dans ce cas d'un échange d'électrons hétérogène entre une surface solide, l'électrode, et l'espèce en solution.

Il est à noter que lors de certaines réactions d'oxydo-réduction, d'autres particules que des électrons sont échangées, comme des protons. Nous reviendrons sur l'influence des protons, et par conséquent du pH, sur les réactions redox.


Fiche 124

2. Couples redox de l'eau

L'eau est le solvant dans lequel les réactions d'oxydo-réduction sont étudiées dans cet ouvrage. Il est donc important de noter que l'eau peut jouer soit le rôle d'oxydant, soit celui de réducteur.

- L'eau peut être réduite en dihydrogène selon :

$$2H_2O + 2e^- \rightleftarrows H_{2(g)} + 2OH^- \qquad (1)$$

L'eau constitue dans ce cas l'oxydant dont le réducteur conjugué est le dihydrogène.

Sachant que : $$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad (2)$$

Fiche 129

La combinaison des réactions (1) et (2) donne :

$$1 \times (1) - 2 \times (2) : 2H_3O^+ + 2e^- \rightleftarrows H_{2(g)} + 2H_2O \qquad (3)$$

Le proton H_3O^+ peut être réduit en dihydrogène.

- L'eau peut être oxydée en dioxygène selon :

$$2H_2O \rightleftarrows O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \qquad (4)$$

L'eau constitue dans ce cas le réducteur dont l'oxydant conjugué est le dioxygène.
En combinant (2) et (4) :

$$4OH^- \rightleftarrows O_{2(g)} + 2H_2O + 4e^- \qquad (5)$$

L'ion hydroxyde OH^- peut être oxydé en dioxygène.

Exemple

Pour le couple $O_2(g)/H_2O$: $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftarrows 2H_2O$

L'oxydant du couple est un gaz (l'oxygène) et le réducteur du couple l'eau, le solvant. L'équation de Nersnt est donc (à 25 °C) :

$$E = E^0_{O_2/H_2O} + \frac{0,059}{4}\log\frac{P_{O_2}\times[H^+]^4}{P^0\times(C^0)^4}$$

2. Les diagrammes de prédominance

L'équation de Nernst permet, dans le cas d'un simple transfert d'électron du type $Ox + ne^- \rightleftarrows Red$, de déterminer le domaine de prédominance de l'oxydant et du réducteur du couple. En effet, à l'équilibre, l'équation de Nersnt est (à 25 °C) :

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n}\log\frac{[Ox]_{éq}}{[Red]_{éq}} \quad (1)$$

- On considère que la forme oxydée prédomine sur la forme réduite si $\frac{[Ox]_{éq}}{[Red]_{éq}} > 10$. En reportant cette valeur dans l'expression (1) :

$$\textbf{Oxydant prédominant} \text{ pour } E \geq E^0_{Ox/Red} + \frac{0,059}{n}$$

- On considère que forme réduite prédomine sur la forme oxydée si $\frac{[Red]_{éq}}{[Ox]_{éq}} > 10$. En reportant cette valeur dans l'expression (1) :

$$\textbf{Réducteur prédominant} \text{ pour } E \leq E^0_{Ox/Red} - \frac{0,059}{n}$$

- Si l'oxydant et le réducteur sont en proportions égales alors :

$$[Ox]_{éq} = [Red]_{éq} \text{ et } E = E^0_{Ox/Red}$$

Ces trois cas sont résumés sur une échelle de prédominance en fonction du potentiel. Par exemple, dans le cas où $n = 1$ *et* $T = 25$ °C :

Cette échelle est souvent simplifiée en :

Dans les cas plus complexes où des protons sont échangés dans la demi-équation redox, on a recours à l'établissement d'un **diagramme potentiel-pH**.


Fiche 124



Prévoir des réactions d'oxydo-réduction

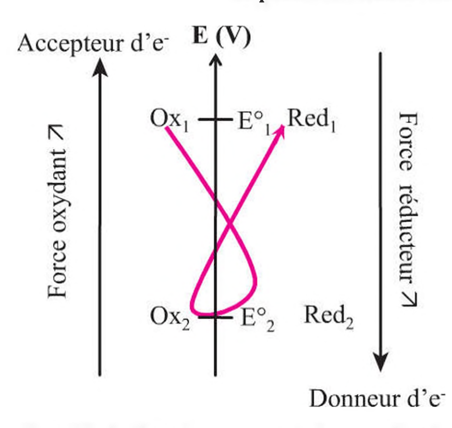
Lorsqu'on mélange une solution contenant un oxydant d'un couple redox avec un réducteur (d'un autre couple redox), on peut prévoir si la réaction d'oxydo-réduction aura lieu ou non. La prévision de la spontanéité de la réaction se fait généralement dans les conditions standard à partir des potentiels standard.

1. Prévision qualitative : règle du gamma

De façon similaire aux couples acide/base, il est possible de classer les couples redox en fonction du pouvoir oxydant de l'oxydant du couple ou du pouvoir réducteur du réducteur du couple en utilisant leurs potentiels standard :


Fiches 130, 131

- plus le potentiel standard d'un couple est élevé, plus l'oxydant du couple est fort, et plus le réducteur est faible ;
- plus le potentiel standard d'un couple est faible, plus l'oxydant du couple est faible, et plus le réducteur est fort.



Sur l'échelle : les potentiels standard augmentent de bas en haut ; les espèces oxydantes sont placées à gauche de l'échelle et les réducteurs à droite

Il est possible de prévoir qualitativement si une réaction entre un oxydant et un réducteur se produit ou non, en utilisant une échelle de potentiel et en y plaçant les potentiels standard E^0 des deux couples étudiés. On utilise la **règle du gamma** :

- La force d'un oxydant augmente avec E^0 tandis que celle d'un réducteur diminue.
- La réaction entre un oxydant et un réducteur aura lieu (dans les conditions standard) si on peut tracer un gamma (comme la lettre grecque γ) entre l'oxydant d'un couple (Ox_1 sur le schéma) et le réducteur de l'autre couple (Red_2 sur le schéma).

Il faut donc que le potentiel du couple de l'oxydant soit supérieur à celui du couple du réducteur pour qu'une réaction spontanée ait lieu dans les conditions standard.

La règle du gamma implique que l'oxydant le plus fort (celui dont le couple redox possède le potentiel standard le plus grand) réagit avec le réducteur le plus fort (celui dont le couple redox a le potentiel standard le plus petit).

Sur la figure, la réaction entre Ox_1 et Red_2 peut se produire, puisqu'on peut tracer un gamma entre les deux, mais pas la réaction entre Ox_2 et Red_1.

2. Prévision quantitative : détermination de la constante d'équilibre d'une réaction redox

Prenons le cas général du mélange d'un oxydant, noté Ox_1, et d'un réducteur, noté Red_2. La réaction d'oxydo-réduction s'écrit :

- Demi-équation Ox_1/Red_1 (réduction) : $Ox_1 + n_1 e^- \rightleftarrows Red_1$ (1)
- Demi-équation Ox_2/Red_2 (oxydation) : $Red_2 \rightleftarrows Ox_2 + n_2 e^-$ (2)

Équation bilan : $n_2 \times (1) + n_1 \times (2) = (3)$ $\qquad n_2 Ox_1 + n_1 Red_2 \rightleftarrows n_2 Red_1 + n_1 Ox_2$

D'après la loi d'action des masses, la constante d'équilibre s'exprime :

$$K = \frac{(a_{\text{Red}_1})_{\text{éq}}^{n_2}(a_{\text{Ox}_2})_{\text{éq}}^{n_1}}{(a_{\text{Ox}_1})_{\text{éq}}^{n_2}(a_{\text{Red}_2})_{\text{éq}}^{n_1}} \quad \text{soit} \quad K = \frac{[\text{Red}_1]_{\text{éq}}^{n_2}[\text{Ox}_2]_{\text{éq}}^{n_1}}{[\text{Ox}_1]_{\text{éq}}^{n_2}[\text{Red}_2]_{\text{éq}}^{n_1}}$$

Exprimons la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard des couples Ox_1/Red_1, E_1^0, et du couple Ox_2/Red_2, E_2^0. Pour cela, utilisons l'expression de l'enthalpie libre. En effet, l'enthalpie libre de réaction (3) est :

$$\Delta_r G_3 = n_2 \Delta_r G_1 - n_1 \Delta_r G_2$$

$$\text{soit } \Delta_r G_3 = n_2(-n_1 F E_1) - n_1(-n_2 F E_2) = n_1 n_2 F(E_2 - E_1)$$

À l'équilibre $\Delta_r G_3 = 0$ soit $E_1 = E_2$

Remplaçons E_1 et E_2 par leurs expressions de Nersnt :

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{n_1 F} \ln \frac{[\text{Ox}_1]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_1]_{\text{éq}}}$$

$$\text{et } E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{n_2 F} \ln \frac{[\text{Ox}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_2]_{\text{éq}}}$$

On fait ensuite apparaître les termes en n_1 et n_2 en multipliant le terme en RT/n_1F de l'équation (1) au numérateur et au dénominateur par n_2, et le terme en RT/n_1F au numérateur et au dénominateur par n_2 de l'équation (2) :

$$E_1^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln\left(\frac{[\text{Ox}_1]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_1]_{\text{éq}}}\right)^{n_2} = E_2^0 + \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln\left(\frac{[\text{Ox}_2]_{\text{éq}}}{[\text{Red}_2]_{\text{éq}}}\right)^{n_1}$$

En regroupant les termes :

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln \frac{[\text{Red}_1]_{\text{éq}}^{n_2}[Ox_2]_{\text{éq}}^{n_1}}{[\text{Ox}_1]_{\text{éq}}^{n_2}[\text{Red}_2]_{\text{éq}}^{n_1}}$$

$$\text{Soit } E_1^0 - E_2^0 = \frac{RT}{n_1 n_2 F} \ln K$$

$$\text{d'où } \ln K = \frac{n_1 n_2 F}{RT}(E_1^0 - E_2^0)$$

Ou, en unités log :

$$\log K = \frac{n_1 n_2 F}{2{,}3RT}(E_1^0 - E_2^0)$$

À 25 °C :

$$\log K = \frac{n_1 n_2}{0{,}059}(E_1^0 - E_2^0)$$

Pour une réaction redox où un seul électron est échangé, la réaction est considérée comme quasi-totale si $K > 10^4$, ce qui correspond à 25 °C à une différence de potentiel supérieure à 0,24 V. On considère ainsi qu'une réaction redox est totale si :

Réaction redox totale pour : $E_1^0 - E_2^0 > 0{,}3$ V



L'amphotérisation et la dismutation

1. Définitions



Fiche 116

Certains composés peuvent soit jouer le rôle d'oxydant (accepteur d'électron), soit celui de réducteur (donneur d'électron) ; on les appelle **ampholytes**.

C'est le cas par exemple du cation Cu^+.

- Dans le couple $Cu^+/Cu_{(s)}$, Cu^+ est l'oxydant : $Cu^+ + e^- \rightleftarrows Cu(s)$.
- Dans le couple Cu^{2+}/Cu^+, Cu^+ est le réducteur : $Cu^{2+} + e^- \rightleftarrows Cu^+$.

Les potentiels redox des couples $Cu^+/Cu_{(s)}$ et Cu^{2+}/Cu^+ sont respectivement égaux à : $E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0{,}15$ V et $E^0_{Cu^+/Cu(s)} = 0{,}54$ V.

D'après les potentiels standard des couples et la règle du gamma, Cu^+ a tendance à réagir sur lui-même pour donner Cu^{2+} et $Cu_{(s)}$: $2Cu^+ \rightleftarrows Cu(s) + Cu^{2+}$

C'est ce qu'on appelle une réaction de **dismutation**. La réaction inverse s'appelle **l'amphotérisation**.

De façon générale, soit un oxydant Ox_1 réductible en deux étapes :



Fiche 122

$$Ox_1 + n_1e^- \rightleftarrows A \qquad E_1^0$$

$$A + n_2e^- \rightleftarrows Red_2 \qquad E_2^0$$

On a alors :

$$n_2Ox_1 + n_1Red_2 \rightleftarrows (n_1 + n_2)A \qquad (1)$$

Le sens direct de la réaction (1) correspond à l'amphotérisation et le sens indirect à celui de la dismutation.

Pour connaître le sens spontané de la réaction (1) dans les conditions standard, il suffit de comparer les potentiels standard des deux couples :

- Si $E_1^0 > E_2^0$ alors, d'après la règle du gamma, la réaction aura lieu dans le sens de l'amphotérisation.
- Si $E_1^0 < E_2^0$, la réaction aura lieu dans le sens de la dismutation.

2. Calcul du potentiel standard du système global

De manière générale, il est possible de calculer le potentiel standard du couple Ox_1/Red_2 connaissant le potentiel du couple Ox_1/A et A/Red_2, où A est l'ampholyte en commun aux deux couples.

Couple redox	Potentiel standard	Équation de Nernst (à 25 °C)
$Ox_1 + n_1e^- \rightleftarrows A$	$E^0_{(Ox_1/A)}$	$E = E^0_{Ox_1/A} + \frac{0,059}{n_1}\log\frac{[Ox_1]_{éq}}{[A]_{éq}}$ (2)
$A + n_2e^- \rightleftarrows Red_2$	$E^0_{(A/Red_2)}$	$E = E^0_{A/Red_2} + \frac{0,059}{n_2}\log\frac{[A]_{éq}}{[Red_2]_{éq}}$ (3)
$Ox_1 + (n_1 + n_2)e^- \rightleftarrows Red_2$	$E^0_{(Ox_1/Red_2)}$ inconnu	$E = E^0_{Ox_1/Red_2} + \frac{0,059}{(n_1+n_2)}\log\frac{[Ox_1]_{éq}}{[Red_2]_{éq}}$ (4)

En multipliant l'équation de Nernst (2) par n_1 et l'équation de Nernst (3) par n_2, puis en additionnant les deux équations, on obtient :

$$(n_1 + n_2)E = (n_2E^0_{Ox_1/A} + n_1E^0_{Ox_1/A}) + 0,059\log\frac{[Ox_1]_{éq}}{[Red_2]_{éq}}$$

$$\text{Soit } E = \frac{(n_1E^0_{Ox_1/A} + n_2E^0_{A/Red_2})}{(n_1+n_2)} + \frac{0,059}{(n_1+n_2)}\log\frac{[Ox_1]_{éq}}{[Red_2]_{éq}}$$

Par identification avec l'équation de Nersnt (4), on a :

$$E^0_{Ox_1/Red_2} = \frac{(n_1E^0_{Ox_1/A} + n_2E^0_{A/Red_2})}{(n_1 + n_2)}$$

Exemple

Calculons par exemple le potentiel standard du couple $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$ à 25 °C à partir des potentiels standard de Cu^{2+}/Cu^+ et $Cu^+/Cu_{(s)}$ à 25 °C :

$$E^0_{Cu^{2+}/Cu^+} = 0,15\ \text{V} \quad \text{et} \quad E^0_{Cu^+/Cu(s)} = 0,54\ \text{V}$$

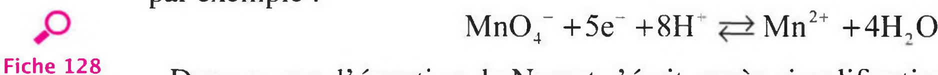
Dans ce cas $n_1 = n_2 = 1$ d'où :

$$E^0_{Cu^{2+}/Cu(s)} = \frac{0,15 + 0,54}{2} = 0,34\ \text{V}$$



Les diagrammes potentiel-pH

Les **diagrammes potentiel-pH**, ou **diagrammes de Pourbaix**, sont des diagrammes d'équilibre représentant le potentiel normal apparent de l'espèce d'intérêt à ses différents degrés d'oxydation en fonction du pH de la solution. Ils font apparaître les espèces envisageables, selon le pH et le potentiel, ainsi que leurs domaines de stabilité respectifs.



1. Influence du pH sur le potentiel

Certaines réactions de transfert d'électrons s'accompagnent d'un échange de protons, par exemple :

$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftarrows Mn^{2+} + 4H_2O$$

Fiche 128

Dans ce cas, l'équation de Nernst s'écrit, après simplification :

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} + \frac{2,3RT}{nF}\log\frac{[MnO_4^-]_{éq}\times[H^+]^8_{éq}}{[Mn^{2+}]_{éq}\times(C^0)^8}$$

Or $pH = -\log[H^+]$. Si l'on travaille en milieu tamponné, pour lequel le pH reste constant, l'équation précédente devient :

$$E = E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} - \left(\frac{2,3RT}{nF}\right)\times 8\,pH + \frac{2,3RT}{nF}\log\frac{[MnO_4^-]_{éq}}{[Mn^{2+}]_{éq}}$$

Cette relation met en évidence l'influence du pH sur la valeur du potentiel du couple : dans ce cas, plus le pH est élevé, plus le potentiel est faible, ce qui montre qu'en augmentant le pH, l'oxydant devient moins fort et le réducteur plus fort.

Dans le cas général d'une réaction du type $Ox + ne^- + mH^+ \rightleftarrows Red$, l'équation de Nernst s'écrit :

$$E = E^0_{Ox/Red} + \frac{2,3RT}{nF}\log\frac{[Ox]_{éq}[H^+]^m_{éq}}{[Red]_{éq}}$$

$$\text{Or } pH = -\log[H^+]_{éq}$$

$$\text{soit : } E = E^0_{Ox/Red} - \frac{2,3RT\times m}{nF}pH + \frac{2,3RT}{nF}\log\frac{[Ox]_{éq}}{[Red]_{éq}}$$

Cette relation nous permet de définir le **potentiel normal conditionnel**, noté $E^{0'}$:

$$\text{Potentiel normal apparent : } E^{0'}_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} - m\frac{2,3RT}{nF}pH$$

$$\text{Soit, à 25 °C : } E^{0'}_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} - \frac{0,059\times m}{n}pH$$

La valeur de $E^{0'}$ dépend du pH : elle diminue linéairement avec le pH, selon une pente de $-\frac{0,059\times m}{n}$ (en V).

Dans le cas général d'une réaction du type $Ox + ne^- \rightleftarrows Red + mH^+$:

$$\text{Potentiel normal apparent : } E^{0'}_{Ox/Red} = E^0_{Ox/Red} + m\frac{2,3RT}{nF}pH$$

$$\text{Soit, à 25 °C : } E^{0'}_{Ox/Red} = E^{0}_{Ox/Red} + \frac{0,059 \times m}{n} \text{pH}$$

Dans ce cas, la valeur du potentiel apparent $E^{0'}$ augmente linéairement avec le pH, selon une pente positive égale à $(0,059 \times m)/n$ (en V).

2. Utilisation d'un diagramme potentiel-pH

Chaque ligne représente le potentiel normal apparent $E^{0'}$ en fonction du pH. Ces lignes représentent aussi le potentiel pour lequel la concentration en oxydant est égale à celle du réducteur. En effet, d'après les expressions précédentes, si $[Ox]_{éq} = [Red]_{éq}$ alors $E = E^{0'}$.

- La zone de potentiel située au-dessus de la ligne représente le domaine de prédominance de l'oxydant.
- La zone de potentiel située sous la ligne représente le domaine de prédominance du réducteur.

Les lignes parallèles à l'axe des potentiels (généralement en pointillés) représentent la limite de prédominance (ou limite de stabilité) de l'oxydant (et/ou du réducteur) sous une forme en fonction du pH. En effet, certains oxydants et réducteurs possèdent des propriétés acido-basiques.


Fiche 128

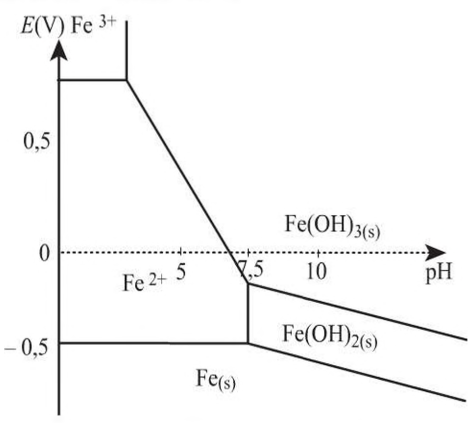
Cela est pris en compte sur le diagramme en donnant l'évolution du potentiel $E^{0'}$ en fonction des domaines de prédominance acido-basique des formes oxydées et réduites.

On ajoute aussi sur ce diagramme le diagramme potentiel-pH de l'eau, afin de déterminer si des réactions redox sont possibles avec l'eau. Généralement, les vitesses des réactions redox avec l'eau sont souvent très lentes ; ainsi des solutions aqueuses stables d'oxydant ou de réducteur peuvent être préparées.

Les diagrammes potentiel-pH sont tracés pour une concentration donnée en espèces dissoutes. Cette information doit être précisée sur la légende du diagramme.

Exemple

Le diagramme potentiel-pH du fer est le suivant, pour une concentration en fer soluble égale à $10^{-2} \cdot \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$:



Ce diagramme montre que le fer au D.O. +III est sous forme Fe^{3+} à potentiel > 0,77 V et jusqu'à pH = 2, et au-delà, sous forme d'hydroxyde insoluble $Fe(OH)_3$(s). Pour le fer au D.O. +II, son domaine de stabilité est compris entre pH = 0 et 7,5 et dans un domaine de potentiel compris entre – 0,5 et 0,77 V. Au-delà de pH = 7,5, Fe(II) est sous forme de $Fe(OH)_2$(s). Les potentiels inférieurs à – 0,5 V correspondent au domaine de stabilité du fer Fe(s).



Les dosages redox

1. Principe d'un titrage redox

La détermination de la molarité d'une solution d'oxydant, par exemple, peut être réalisée par titrage avec un réducteur. La réaction de dosage entre l'oxydant et le réducteur doit être quantitative. Par exemple, dans le cas du dosage des ions Fe^{2+} par les ions Ce^{4+}, les deux couples redox mis en jeu sont :

- Ce^{4+}/Ce^{3+} $E_1^0 = 1{,}44$ V/ESH
  Demi-équation redox : $Ce^{4+} + e^- \rightleftarrows Ce^{3+}$ (1)
- Fe^{3+}/Fe^{2+} $E_2^0 = 0{,}77$ V/ESH
  Demi-équation redox : $Fe^{3+} + e^- \rightleftarrows Fe^{2+}$ (2)

La réaction de dosage est donc (1) – (2) :

$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+} + Ce^{3+} \quad (3)$$

À 25 °C, la constante d'équilibre est égale à :


Fiche 122

$$\log K = \frac{1}{0{,}059}(E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} - E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}) = \frac{1}{0{,}059}(1{,}44 - 0{,}77) = 11{,}3$$

La réaction entre Fe^{2+} et Ce^{4+} est donc quasi totale. Le repérage du point équivalent peut être fait par dosage potentiométrique et/ou par dosage colorimétrique.

2. Dosage potentiométrique

Le dosage potentiométrique consiste à suivre l'évolution du potentiel d'équilibre de la solution au fur et à mesure de l'ajout du titrant (figure suivante). Prenons le cas du dosage de Fe^{2+} par les ions Ce^{4+}. Notons n_2 le nombre de moles de Fe^{2+} initiales et C_1 la concentration de la solution de titrant Ce^{4+} :

Volume ajouté	Fe^{2+}	+ Ce^{4+}	→ Fe^{3+}	+ Ce^{3+}	Potentiels particuliers
$V = 0$	n_2				
$V_{ajouté} < V_{éq}$	$n_2 - C_1V_{ajouté}$	ε	$C_1V_{ajouté}$	$C_1V_{ajouté}$	
$V_{ajouté} = V_{éq}/2$	$n_2/2$	ε	$n_2/2$	$n_2/2$	$E = E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$
$V_{ajouté} = V_{éq}$	ε	ε	n_2	n_2	$E = 1/2(E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})} + E^{\circ}_{(Ce^{4+}/Ce^{3+})})$
$V_{ajouté} > V_{éq}$	ε	$C_1V_{ajouté} - n_2$	n_2	n_2	

- Initialement : $V_{ajouté} = 0$: le potentiel de la solution n'est pas défini car seul l'oxydant Fe^{2+} est présent en solution.
- Avant l'équivalence : le potentiel de la solution est imposé par le couple redox Fe^{3+}/Fe^{2+} présents simultanément en solution :

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059 \log \frac{C_1V_{ajouté}}{n_2 - C_1V_{ajouté}}$$

- À la demi-équivalence : $V_{ajouté} = V_{éq}/2$, alors $[Fe^{2+}]_{éq} = [Fe^{3+}]_{éq}$ et $E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$

- Au point équivalent : $V_{\text{ajouté}} = V_{\text{éq}}$ et $[Ce^{3+}]_{\text{éq}} = [Fe^{3+}]_{\text{éq}}$ et $[Fe^{2+}]_{\text{éq}} = [Ce^{4+}]_{\text{éq}} = \varepsilon$.
On a :

$$E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0{,}059\log\frac{[Fe^{3+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}} \text{ et } E = E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0{,}059\log\frac{[Ce^{4+}]_{\text{éq}}}{[Ce^{3+}]_{\text{éq}}} \text{ (1) et (2)}$$

Soit (1) + (2) : $2E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0{,}059\log\frac{[Fe^{3+}]_{\text{éq}}\,[Ce^{4+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{2+}]_{\text{éq}}\,[Ce^{3+}]_{\text{éq}}}$

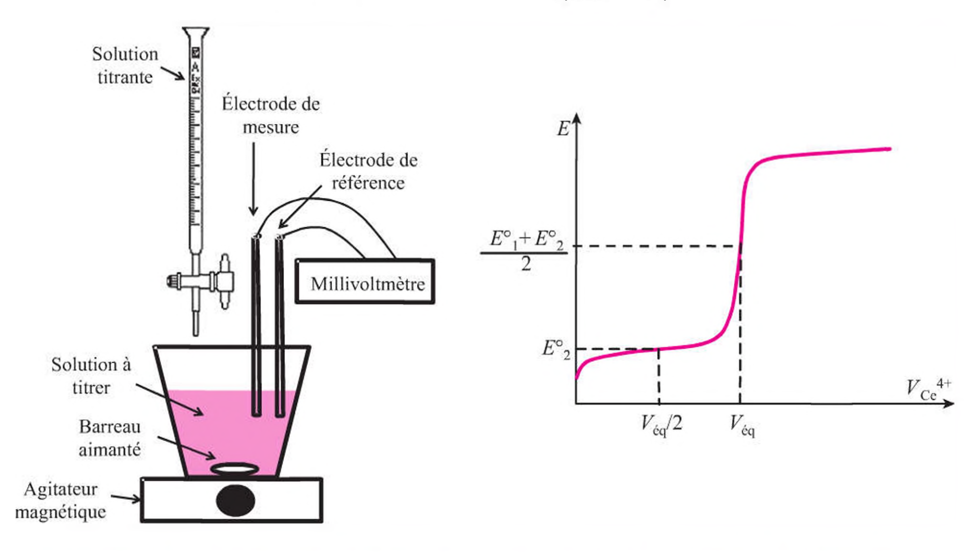
$$\text{Soit } 2E = E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}$$

$$\text{d'où } E = \frac{E^{\circ}_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}}}{2} \text{ soit } E = 1{,}11\ \text{V}$$

- Après l'équivalence : $V_{\text{ajouté}} > V_{\text{éq}}$, Ce^{4+} et Ce^{3+} sont présents en solution, le potentiel d'équilibre de la solution est imposé par ce couple redox :

$$E = E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0{,}059\log\frac{[Ce^{4+}]_{\text{éq}}}{[Ce^{3+}]_{\text{éq}}} = E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0{,}059\log\frac{n_2}{C_1V_{\text{ajouté}} - n_2}$$

$$= E^{\circ}_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0{,}059\log\frac{V_{\text{éq}}}{V_{\text{ajouté}} - V_{\text{éq}}}$$



Gauche : montage expérimental pour le dosage potentiométrique
Droite : allure de la courbe de dosage d'un réducteur par un oxydant

La méthode des tangentes permet de déterminer le volume équivalent.


Fiche 139

- **Détermination de la concentration** Dans le cas d'un dosage de Ox_2 par Red_1 :

$$x_1 Ox_2 + x_2 Red_1 \rightarrow x_2 Ox_1 + x_1 Red_2$$

$$\frac{n_2}{x_1} = \frac{n_1}{x_2} \quad \text{soit : } C_2 = \frac{x_1}{x_2}\frac{C_1V_{\text{éq}}}{V_2}$$

où n_2 est le nombre de moles de Ox_2, n_1 le nombre de moles de Red_1, $V_{\text{éq}}$ le volume équivalent et V_2 le volume de solution à titrer introduit.

Dans le cas simple où $x_1 = x_2 = 1$, alors $C_2 = \dfrac{C_1V_{\text{éq}}}{V_2}$.



Les piles électrochimiques

1. Principe d'une pile électrochimique

Les piles, ou générateurs électrochimiques, sont des dispositifs qui fournissent un travail électrique en utilisant une réaction d'oxydo-réduction spontanée. Ils comportent deux demi-cellules électrochimiques. Pour pouvoir récupérer l'énergie chimique de la réaction redox spontanée, il est nécessaire de séparer les deux compartiments pour pouvoir convertir l'énergie chimique en énergie électrique.

Dans le cas des piles, on observe :

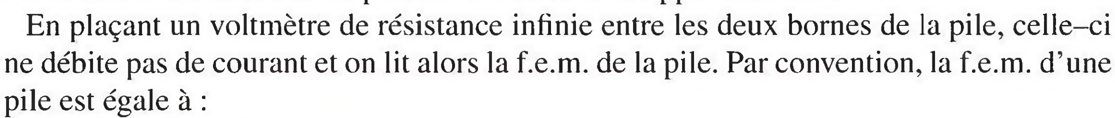
- au pôle négatif (potentiel le plus faible) une oxydation ;
- au pôle positif (potentiel le plus élevé) une réduction.

Dans une pile, l'anode constitue le pôle négatif et la cathode le pôle positif.

Fiche 119

On rappelle en effet que, par convention, l'électrode où se produit l'oxydation s'appelle l'**anode** et l'électrode où se produit la réduction s'appelle la **cathode**.

En plaçant un voltmètre de résistance infinie entre les deux bornes de la pile, celle–ci ne débite pas de courant et on lit alors la f.e.m. de la pile. Par convention, la f.e.m. d'une pile est égale à :



$$\text{f.e.m. } (i = 0) = E_{\text{demi-pile de droite}} - E_{\text{demi-pile de gauche}}$$

Généralement, le compartiment cathodique est placé schématiquement à droite et le compartiment anodique à gauche, ce qui donne une f.e.m. positive. Mais la f.e.m. peut être positive ou négative.

2. La pile Daniell

La pile Daniell est constituée par les deux demi-cellules suivantes (figure suivante) :

- lame de zinc immergée dans une solution de Zn^{2+} (sulfate de zinc par exemple) ;
- lame de cuivre immergée dans une solution de Cu^{2+} (sulfate de cuivre par exemple).

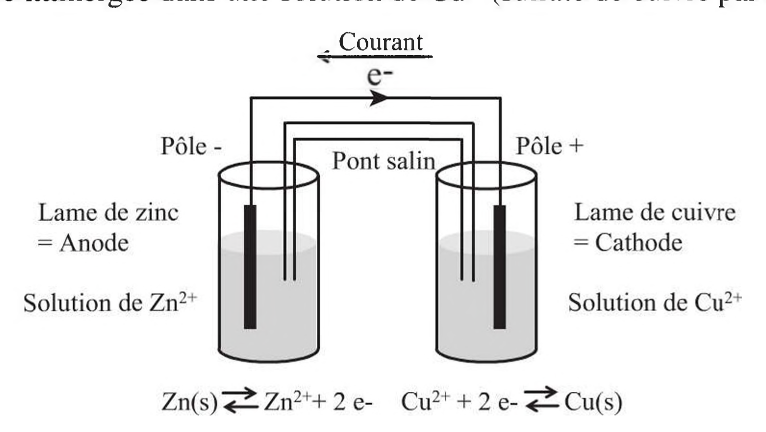


Schéma illustratif de la pile Daniell

Les deux couples mis en jeu sont donc les suivants :

- $Cu^{2+}/Cu(s)$ de potentiel standard $E^0_{Cu^{2+}/Cu(s)} = +0{,}34$ V/ESH.
- $Zn^{2+}/Zn(s)$ de potentiel standard $E^0_{Zn^{2+}/Cu(s)} = -0{,}76$ V/ESH.

La réaction spontanée correspond à la réaction entre l'oxydant et le réducteur le plus fort, selon :

Bilan de la pile : $Cu^{2+} + Zn_{(s)} \rightarrow Cu_{(s)} + Zn^{2+}$

On a donc :

- À l'anode (pôle négatif) : $Zn_{(s)} \rightleftarrows Zn^{2+} + 2e^-$
- À la cathode (pôle positif) : $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu_{(s)}$

Lorsque la pile débite, les électrons circulent de l'anode vers la cathode dans le fil reliant les deux métaux, et le courant circule dans le sens inverse. Lorsque la pile est en fonctionnement, on observe la dissolution de l'anode en zinc et un dépôt de cuivre sur la cathode en cuivre. La pile débite jusqu'à ce que les potentiels de l'anode et de la cathode deviennent égaux.

3. La pile de concentration

Une pile de concentration est constituée par deux demi-cellules constituées par exemple du même métal M et du cation métallique M^{n+} correspondant, mais à des concentrations différentes. Cela est représenté sur la figure suivante, pour laquelle la concentration du compartiment de gauche est inférieure à la concentration de droite.

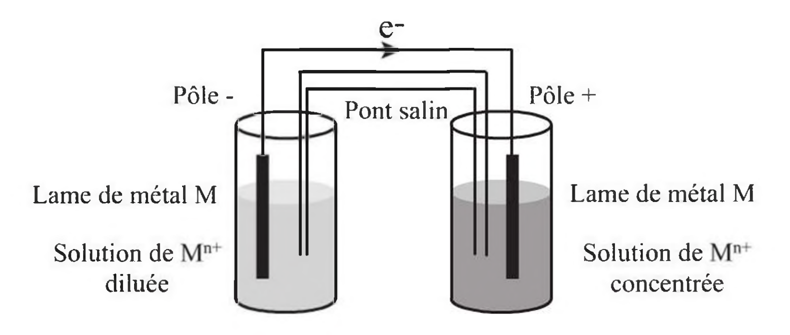


Schéma d'une pile de concentration

Initialement, si $[M^{n+}]_{\text{demi-pile 1}} > [M^{n+}]_{\text{demi-pile 2}}$, alors $E_{\text{demi-pile 1}} < E_{\text{demi-pile 2}}$.

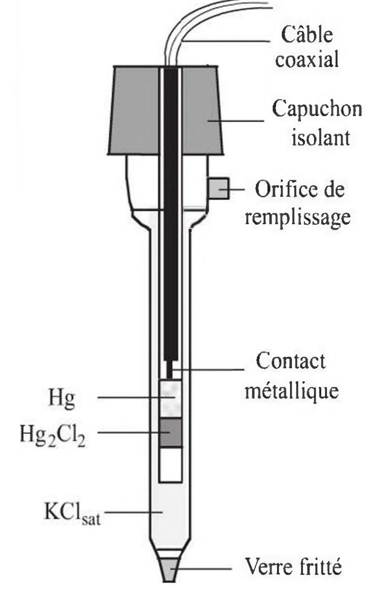
La pile débite alors jusqu'à ce que le système soit à l'équilibre, ce qui correspond à l'égalité des potentiels et donc à l'égalisation des concentrations. Dans la demi-pile 2 où la concentration en M^{n+} est initialement la plus faible, va se produire une augmentation de la concentration en M^{n+} c'est-à-dire l'oxydation du métal M. L'électrode de la demi-pile 2 constitue donc l'anode (pôle négatif). C'est l'inverse dans la demi-pile 1 où la concentration en M^{n+} va diminuer, ce qui correspond à la réduction de M^{n+} en M. L'électrode de la demi-pile 1 constitue la cathode (pôle positif).



Les électrodes de référence


Fiche 119

Il est impossible de mesurer expérimentalement le potentiel absolu d'un couple redox : seule une différence de potentiel est mesurable et nécessite l'utilisation d'une électrode de référence, dont le potentiel est constant. Nous présentons quelques électrodes de référence utilisées en milieu aqueux.



1. L'électrode au calomel saturé

L'une des électrodes de référence largement utilisée en laboratoire de travaux pratiques est l'électrode au calomel saturé.

Elle est constituée d'un fil de platine (gainé) en contact avec du mercure et du calomel ($Hg_2Cl_{2(s)}$). Le calomel est très insoluble. L'ensemble est immergé dans une solution de KCl saturée, c'est pourquoi on parle d'électrode au calomel saturé, ou ECS. Une pastille en verre fritté est présente au bout du tube.

Fiche 145

Le principe de cette électrode est basé sur l'utilisation du couple redox $Hg_2Cl_{2(s)}/Hg_{(s)}$: $Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- \rightleftarrows Hg_{(s)} + 2Cl^-$.

L'équation de Nernst pour ce couple est :

$$E = E^0_{Hg_2Cl_2/Hg} + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\left(\frac{a_{Hg_2Cl_2(s)}}{a_{Hg(s)}(a_{Cl^-})^2}\right) = E^0_{Hg_2Cl_2/Hg} - 4{,}6\frac{RT}{2F}\log a_{Cl^-}$$

On constate donc que si l'activité en ions chlorure reste constante, le potentiel de l'ECS est constant. Pour cela, on utilise une solution de KCl saturée.

Le potentiel standard de l'ECS à 25 °C et sous 1 bar vaut : $E^0_{ECS} = 0{,}244\ V / ESH$.

En pratique, l'ECS est conservée dans une solution de KCl saturée. Lorsqu'on l'utilise pour étudier des solutions, des ions K^+ et Cl^- diffusent vers la solution analysée. Dans certains cas, les ions Cl^- peuvent former rapidement des précipités très insolubles avec les ions de la solution étudiée, tels que Ag^+, entraînant un colmatage du fritté.


Fiche 145

Il est alors préférable d'utiliser des électrodes de référence exemptes d'ions Cl^- (telle l'électrode au sulfate mercureux).

2. L'électrode au sulfate mercureux

Le principe de l'électrode au sulfate mercureux, notée ESM, est similaire à celui de l'ECS, excepté que le calomel est remplacé par du sulfate mercureux Hg_2SO_4. Le couple redox mis en jeu est donc : $Hg_2SO_{4(s)} + 2e^- \rightleftarrows Hg_{(s)} + SO_4^{2-}$.

L'équation de Nernst pour ce couple est :

$$E = E^0_{Hg_2SO_4/Hg} + 2{,}3\frac{RT}{2F}\log\left(\frac{a_{Hg_2SO_4(s)}}{a_{Hg(s)}a_{SO_4^{2-}}}\right) = E^0_{Hg_2Cl_2/Hg} - 2{,}3\frac{RT}{2F}\log a_{SO_4^{2-}}$$

Il suffit donc d'utiliser une solution de remplissage interne où la concentration en ions sulfate est constante pour que le potentiel de l'ESM soit constant.

Le potentiel standard de l'ESM à 25 °C et sous 1 bar vaut :

$$E^0_{ESM} = 0,682\,V / ESH$$

3. L'électrode AgCl/Ag

L'électrode de référence AgCl/Ag est une autre électrode de référence très employée en laboratoire. Elle est constituée d'un fil d'argent recouvert de chlorure d'argent AgCl immergé dans une solution de KCl saturée. L'équilibre électrochimique mis en jeu est le suivant :

$$AgCl_{(s)} + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cl^-.$$

L'écriture du potentiel de cette électrode permet de montrer que l'utilisation d'une solution de KCl saturée permet de fixer la concentration en Cl^-. On utilise parfois une solution de KCl 1 M.

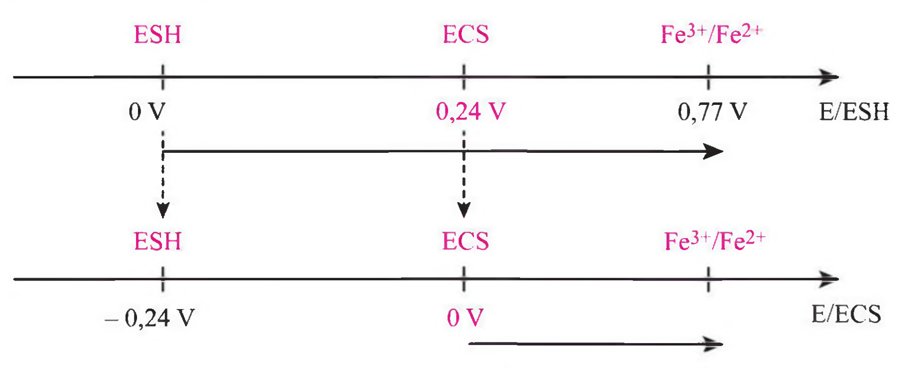
Le potentiel standard de cette électrode à 25 °C et sous 1 bar vaut :

$$E^0_{AgCl/Ag}\ (KCl\ 1\ M) = 0,234\ V/ENH$$

4. Le potentiel standard d'un couple par rapport à une électrode de référence autre que l'ENH

Les potentiels standard des différents couples redox sont donnés dans les tables par rapport à l'ENH (et à activité unité). En pratique, les mesures de potentiel sont faites avec une autre électrode de référence. Dans ce cas, il est intéressant de savoir comment procéder pour calculer le potentiel standard d'un couple par rapport à ces électrodes de référence, connaissant la valeur du potentiel par rapport à l'ESH, ou inversement. Cherchons par exemple la valeur du potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} par rapport à l'ECS, connaissant celui par rapport à l'ESH (+0,77 V/ESH). Pour cela, on trace deux échelles de potentiel, l'une par rapport à l'ESH, l'autre par rapport à la référence voulue, l'ECS ici.

Le potentiel standard de l'ECS par rapport à l'ECS est égal à 0 V, et celui de l'ESH par rapport à l'ECS vaut –0,24 V.



Échelles de potentiel relatif

Pour obtenir le potentiel standard du couple Fe^{3+}/Fe^{2+} par rapport à l'ECS, il suffit de retrancher 0,24 V. D'où $E^0_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}$ / ECS = 0,77 – 0,24 = + 0,53 V/ECS.



Les acides et les bases

Svante August Arrhenius a le premier introduit dans les années 1890 la notion **d'acide** comme étant une espèce libérant des ions H^+ une fois dissoute dans l'eau et une **base**, une espèce libérant des ions OH^-. Dans les cas simples, ces notions sont justes mais elles ne prennent pas en compte tous les cas. Une définition plus générale a été proposée par Joannes Brönsted et Thomas Lowry, puis par Gilbert Lewis.

1. Définition d'un acide et d'une base selon Brönsted-Lowry

Selon la **théorie de Brönsted et Lowry** (années 1920) :
- un **acide** est une espèce, non nécessairement neutre électriquement, susceptible de céder un ou plusieurs protons à une autre molécule ;
- une **base** est une espèce, non nécessairement neutre électriquement, susceptible d'accepter un ou plusieurs protons d'une autre molécule.

Un acide est donc un donneur de proton, tandis qu'une base est un accepteur de proton. Ces définitions sont symbolisées par :

Acide (noté AH) : $AH \rightleftarrows H^+ + A^-$ (1)

Base (notée B) : $B + H^+ \rightleftarrows BH^+$ (2)

Ces deux écritures correspondent à un formalisme permettant de mettre en évidence le caractère donneur de proton de l'acide et le caractère accepteur de proton de la base.

De façon générale : $\text{Acide} \rightleftarrows \text{Base} + H^+$

La théorie de Brönsted-Lowry implique que lorsqu'un acide cède un proton, une autre espèce est formée, appelée **base conjuguée de l'acide**. De même, quand une base se protone, l'espèce formée, acide, est appelée **acide conjugué de la base**. Ces deux espèces forment un couple acide/base conjugué. Dans les deux cas (1) et (2) présentés précédemment :

- AH cède son proton pour conduire à la formation de A^- : AH et A^- forment un couple acide-base conjugués, ou plus simplement un couple acide/base noté AH/A^-. Cette écriture est similaire aux couples redox Ox/Red, où l'oxydant est accepteur d'électron et le réducteur un donneur d'électron.


Fiche 116

- La base B, en acceptant un proton conduit à la formation de l'acide BH^+ : B et BH^+ forment un couple acide-base, noté BH^+/B.

Les échanges de proton se font entre un acide d'un couple (le donneur de proton) et une base d'un autre couple (l'accepteur de proton), selon l'équilibre :

$$AH + B \rightleftarrows A^- + BH^+$$

Par exemple :

$$HCO_3^- + CH_3COO^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + CH_3COOH$$

2. Définition d'un ampholyte

Certaines espèces peuvent jouer soit le rôle d'acide, soit celui de base : elles sont appelées espèces **ampholytes** ou **amphotères**.

On peut citer par exemple les anions HCO_3^- ou $H_2PO_4^-$, qui sont à la fois susceptible d'accepter (rôle = base) ou de céder (rôle = acide) un proton. Dans le cas de HCO_3^- par exemple, les deux couples acide/base conjugués sont :

H_2CO_3/HCO_3^- : $\quad H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^-$ $\quad$ (HCO_3^- : base)

HCO_3^-/CO_3^{2-} : $\quad HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}$ $\quad$ (HCO_3^- : acide)

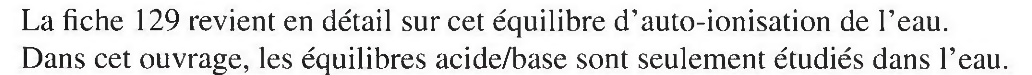
L'eau constitue un cas particulier d'ampholyte. Les deux couples acide/base conjugués de l'eau sont les suivants :

H_3O^+/H_2O : $\quad H_3O^+ \rightleftarrows H^+ + H_2O$ $\quad$ (H_2O = base conjuguée de H_3O^+)

H_2O/OH^- : $\quad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ $\quad$ (H_2O = acide conjugué de OH^-)

Une molécule d'eau peut ainsi réagir sur une autre molécule d'eau, l'une jouant le rôle d'acide et la seconde de base, pour donner lieu à l'équilibre de dissociation ionique suivant :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$



La fiche 129 revient en détail sur cet équilibre d'auto-ionisation de l'eau.

Dans cet ouvrage, les équilibres acide/base sont seulement étudiés dans l'eau.


Fiche 129

3. Définition d'un acide et d'une base selon Lewis



Une définition encore plus large des acides et des bases a été proposée par **Lewis** dans les années 1920. Ses définitions sont les suivantes :
- un **acide** est une espèce susceptible d'accepter un doublet électronique (non liant) ;
- une **base** est une espèce susceptible de céder un doublet électronique (non liant).

Dans la suite de l'ouvrage, nous utilisons la définition des acides et des bases selon la théorie de Brönsted-Lowry.



Tous les acides de Brönsted-Lowry sont des acides de Lewis, mais l'inverse n'est pas toujours vrai. Par exemple, BF_3 présente une lacune électronique sur le brome B et est un acide de Lewis, en revanche ce n'est pas un acide de Brönsted-Lowry car il ne possède pas d'atome d'hydrogène.



Les réactions acide-base dans l'eau

1. L'autoprotolyse de l'eau

L'équilibre d'échange de protons entre deux molécules d'eau est :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

Cette dissociation de l'eau en $H_3O^+ + OH^-$ est appelée **auto-ionisation** de l'eau ou **autoprotolyse** de l'eau. Cet équilibre acido-basique est caractérisé par la constante d'équilibre :

$$K = \frac{(a_{OH^-})_{éq} \times (a_{H_3O^+})_{éq}}{(a_{H_2O})^2_{éq}}$$

L'activité de l'eau, le solvant, est égale à 1 et les activités sont assimilées aux concentrations. On définit ainsi la constante d'équilibre, notée K_e, et appelée **constante d'autoprotolyse de l'eau** ou **produit ionique de l'eau**.

$$K_e = [H_3O^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq}$$

$$\text{À 25 °C } K_e = 10^{-14} \text{ d'où } pK_e = -\log K_e = 14$$

La valeur de K_e, très faible à T ambiante, montre que l'autoprotolyse de l'eau est faible. L'eau pure est en effet très peu conductrice indiquant que peu d'ions H_3O^+ et OH^- sont présents. Dans l'eau pure, les concentrations en cations hydronium H_3O^+ et en anions hydroxyde OH^- sont égales à cause de l'électroneutralité de la solution. Leur concentration est égale à 10^{-7} mol · L^{-1}.

$$\text{Dans l'eau pure } [H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Les concentrations en H_3O^+ et OH^- sont reliées entre elles par la constante d'autoprotolyse K_e. Si la concentration dans l'eau en H_3O^+ augmente suite à l'ajout d'un acide par exemple, alors la concentration en OH^- diminue pour que le produit K_e reste constant. De même, si la concentration en OH^- augmente suite à l'ajout de base, alors la concentration en H_3O^+ diminue. La valeur de K_e permet donc de déduire facilement la concentration en ions OH^- connaissant la valeur de celle en H_3O^+ (et inversement).

Température	0 °C	25 °C	40 °C	60 °C
K_e	$0{,}1 \times 10^{-14}$	1×10^{-14}	$3{,}0 \times 10^{-14}$	$3{,}6 \times 10^{-13}$

Valeurs de la constante d'autoprotolyse de l'eau en fonction de la température

La réaction :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \quad (1)$$

peut aussi être écrite sous la forme :

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad (2)$$

La valeur du produit ionique de l'eau est identique pour (1) et (2).
Le proton en solution aqueuse peut être écrit sous la forme H^+ ou H_3O^+. En effet :

$$H_2O + H^+ \rightleftarrows H_3O^+$$

Les deux écritures du proton, H^+ et H_3O^+, sont utilisées dans cet ouvrage.

2. Définitions : acide fort et acide faible

L'eau étant une base, elle va réagir avec un acide, AH, selon l'équilibre suivant :

AH	+	H_2O	$\rightleftarrows$	A^-	+	H_3O^+
Acide		Base		Base conjuguée		Acide conjugué

Cet équilibre de dissociation est plus ou moins déplacé vers la droite selon la force de l'acide.

- **Un acide fort est par définition un acide complètement dissocié dans l'eau** :

$$AH + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^-$$

La réaction d'un acide fort sur l'eau est totale. Ces acides sont complètement ionisés dans l'eau.

Exemple

L'acide chlorhydrique (HCl), l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide perchlorique ($HClO_4$) sont des acides forts dans l'eau :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

$$HClO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$

- **Un acide faible, au contraire de l'acide fort, n'est pas complètement dissocié dans l'eau** :

$$AH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^-$$

Exemple

L'acide éthanoïque CH_3COOH ou l'acide cyanhydrique HCN sont des exemples d'acides faibles dans l'eau :

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CH_3COO^-$$

$$HCN + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + CN^-$$

3. Définitions : base forte et base faible

L'eau étant un acide, elle réagit avec une base B selon l'équilibre suivant :

B	+	H_2O	$\rightleftarrows$	BH^+	+	OH^-
Base		Acide		Acide conjugué		Base conjuguée

- **Une base forte, B, est complètement protonée dans l'eau**, ce que l'on peut symboliser par la réaction générale :

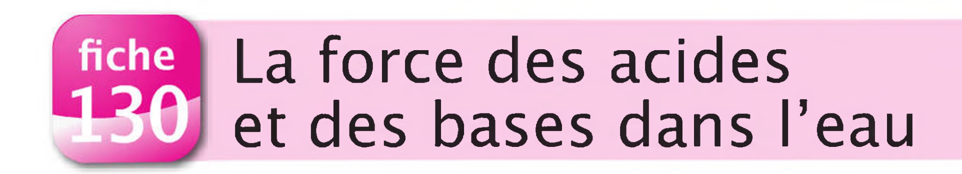
$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^-$$

Lorsque la base est forte, cette réaction est totale. Les hydroxydes alcalins comme l'hydroxyde de sodium NaOH et l'hydroxyde de potassium KOH sont des bases fortes.

- **Une base faible, au contraire de la base forte, ne réagit pas complètement dans l'eau** et n'est que partiellement protonée dans l'eau. L'équilibre s'écrit dans ce cas :

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$$

L'ammoniaque NH_3, l'acétate CH_3COO^-, le phosphate PO_4^{3-} sont des exemples de bases faibles dans l'eau.



fiche 130 La force des acides et des bases dans l'eau

1. La constante d'acidité K_a

Il est possible de quantifier la force d'un acide dans l'eau par la définition de sa constante d'acidité. Un acide AH réagit avec l'eau selon l'équilibre :

$$AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+ \quad (1)$$

Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre :

$$K = \frac{(a_{A^-})_{éq} \times (a_{H_3O^+})_{éq}}{(a_{AH})_{éq} \times (a_{H_2O})_{éq}}$$

En assimilant les activités aux concentrations, et avec $a_{H_2O} = 1$, on définit :

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

K_a est appelée **constante d'acidité** du couple AH/A⁻.

Elle correspond à la constante d'ionisation de l'acide AH en A⁻. K_a, comme toute constante d'équilibre, ne dépend que de la température.

La constante K_a est une mesure de la force de l'acide en présence de l'eau, qui constitue la base dans ce cas : plus l'équilibre est déplacé vers la droite c'est-à-dire dans le sens de la dissociation de l'acide, plus la valeur de K_a est élevée. Ainsi un acide est d'autant plus fort qu'il a tendance à céder son proton à l'eau et que le K_a de son couple est grand.

On définit aussi le pK_a :

$$pK_a = -\log K_a$$

La fonction « p » correspond à la fonction « –log ».

L'évolution du pK_a est à l'opposé du K_a : plus le K_a est grand, plus le pK_a est petit, et inversement.

Certains acides possèdent plusieurs fonctions acides : ils sont appelés **polyacides**. Ils peuvent céder successivement plusieurs protons.

Exemple

L'acide sulfurique H_2SO_4 est un di-acide :

$$H_2SO_4 \rightleftarrows HSO_4^- + H^+$$

$$HSO_4^- \rightleftarrows SO_4^{2-} + H^+ \quad pK_a = 1{,}9$$

La première acidité de l'acide sulfurique dans l'eau est forte, et la seconde est faible ($pK_a = 1{,}9$).

L'acide orthophosphorique H_3PO_4 constitue un exemple de tri-acide : il peut libérer jusqu'à trois protons.

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H_2PO_4^- + H^+ \quad pK_{a,3} = 2{,}1$$

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H^+ \quad pK_{a,2} = 7{,}2$$

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows PO_4^{3-} + H^+ \quad pK_{a,1} = 12{,}0$$

On remarque que HPO_4^{2-} est un ampholyte, puisqu'il joue le rôle de base dans le couple $H_2PO_4^- / HPO_4^{2-}$ et celui d'acide dans le couple HPO_4^{2-} / PO_4^{3-}

2. La force des acides

Relation entre la force d'un acide et le pK_a

La valeur du pK_a d'un couple acide/base permet de classer les acides selon leur force par rapport à l'acide H_3O^+ du couple de référence H_3O^+/H_2O.

Plus la valeur d'un pK_a est élevée, moins l'équilibre (1) sera déplacé vers la droite, c'est-à-dire que peu d'ions H_3O^+ seront libérés par l'acide : un acide faible est donc d'autant plus faible que son pK_a est grand. Inversement, un acide faible est d'autant plus fort que son pK_a est faible.

- Plus le pK_a d'un couple acide/base est petit (K_a élevé) plus l'acide du couple est fort (acide plus fortement dissocié).
- Plus le pK_a d'un couple acide/base est élevé (K_a faible) plus l'acide est faible.

Relation entre la force et la structure d'un acide

Un acide étant susceptible de libérer un ou plusieurs protons, il possède donc au moins une liaison de type A–H polarisée. La coupure hétérolytique de cette liaison (pour donner A^- et H^+) sera d'autant plus facile, et donc l'acide d'autant plus fort, que l'atome A sera plus électronégatif.

Il est ainsi possible par exemple de classer la force des acides halohydriques (acides forts) du plus faible au plus fort : HCl > HBr > HI. L'acide HF est un cas particulier dans cette série : bien que sa liaison soit polarisée, la liaison H–F est plus forte que pour les autres acides, et le proton est donc cédé moins facilement que pour les autres acides halohydriques.

La force des acides et des bases dans l'eau (suite)

fiche 131

1. La constante de basicité K_b

L'équilibre $B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^-$ est caractérisé par la constante d'équilibre :

$$K = \frac{(a_{BH^+})_{éq} \times (a_{HO^-})_{éq}}{(a_B)_{éq} \times (a_{H_2O})_{éq}}$$

En assimilant les activités aux concentrations, et en considérant que l'activité de l'eau est égale à 1 puisqu'elle est le solvant, on définit :

$$K_b = \frac{[BH^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq}}{[B]_{éq}}$$

Cette constante, notée K_b, est appelée **constante de basicité**. Elle permet de mesurer la force d'une base, relativement à OH^- (base du couple de référence H_2O/OH^-), de façon similaire au K_a pour les acides.

En effet, plus la constante K_b est faible, plus l'équilibre (1) est déplacé vers la droite, moins la base est protonée. Ainsi, plus la constante K_b est faible, plus la base est faible.

2. Relation entre K_a, K_b et K_e

En pratique, la constante K_b est très peu utilisée au profit de la constante d'acidité K_a. Montrons comment les constantes d'acidité et de basicité sont reliées entre elles.

Reprenons les définitions de K_a et K_b :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{éq} \times [Base]_{éq}}{[Acide]_{éq}} \quad \text{et} \quad K_b = \frac{[OH^-]_{éq} \times [Acide]_{éq}}{[Base]_{éq}}$$

Le produit $K_a \times K_b$ vaut :

$$K_a \times K_b = [H_3O^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq}$$

$$\text{or } [H_3O^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq} = K_e$$

$$\text{Soit : } K_a \times K_b = K_e$$

Ce que l'on peut aussi écrire en unités log :

$$pK_a + pK_b = pK_e$$

Il n'est donc pas nécessaire de connaître la valeur de K_b si on connaît celle de K_a puisque K_b est reliée à K_a par le produit ionique K_e ; la connaissance de K_a suffit donc pour déterminer la force d'un acide ou de sa base conjuguée. Cela explique pourquoi les valeurs tabulées dans la plupart des ouvrages donnent seulement les valeurs de K_a (ou de pK_a) des différents couples acido-basiques.

3. Résumé sur la force des acides et des bases

La valeur du pK_a d'un couple acide/base permet de classer les bases selon leur force relative. Plus la valeur d'un pK_a est élevée, ce qui correspond à une valeur de K_a faible, plus l'équilibre de dissociation de l'acide dans l'eau sera déplacé vers la droite.

Ainsi :

- un acide est d'autant plus fort que le pK_a de son couple est faible ;
- une base est d'autant plus forte que le pK_a de son couple est grand.

De même :

- un acide est d'autant plus faible que son pK_a est grand ;
- une base est d'autant plus faible que son pK_a est faible.

Ainsi, dans un couple acide/base, plus un acide est faible et plus sa base conjuguée est forte. De la même façon, plus une base est faible, plus son acide conjugué est fort.

Couple acide/base	pK_a (à 25 °C)	Force des acides et des bases
$C_6H_5OH/C_6H_5O^-$	9,9	↑ Force croissante de la base ; ↓ Force croissante de l'acide
HCN/CN^-	9,3	
NH_4^+/NH_3	9,3	
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	7,2	
CH_3COOH/CH_3COO^-	4,8	
$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$	4,6	
$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	4,2	
$HCOOH/HCOO^-$	3,8	
HNO_2/NO_2^-	3,4	
$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	2,2	

Dans le cas où un acide est fort, sa base conjuguée est très faible ; on peut considérer que cette base ne réagit pas sur l'eau. La base conjuguée d'un acide fort est appelée **base conjuguée spectatrice** ou **indifférente**.

Dans le cas où une base est forte, son acide conjugué est très faible. L'acide est dans ce cas dit **spectateur** (ou **indifférent**) : il a une action négligeable sur l'eau.

Dans le cas d'un acide faible, sa base conjuguée est faible.

En résumé :

- Acide fort ⇔ Base spectatrice (très faible)
- Acide faible ⇔ Base faible
- Acide spectateur (très faible) ⇔ Base forte



L'échelle de pH

1. Définition du pH

L'acidité d'une solution est mesurée quantitativement par la mesure de son pH. Le pH d'une solution correspond à la mesure de la quantité d'ions H_3O^+ libres en solution, selon :

$$pH = -\log a_{H_3O^+}$$

En assimilant les activités aux concentrations :

$$pH = -\log[H_3O^+] \text{ soit } [H_3O^+] = 10^{-pH}$$

La fonction « p » correspondant à la fonction –log, on peut aussi définir pOH :

$$pOH = -\log[OH^-]$$

Ainsi, sachant que :

$$[H_3O^+]\times[HO^-] = K_e \text{, on a : } pK_e = pH + pOH$$

Dans l'eau pure :

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 10^{-7}\,mol\cdot L^{-1}$$

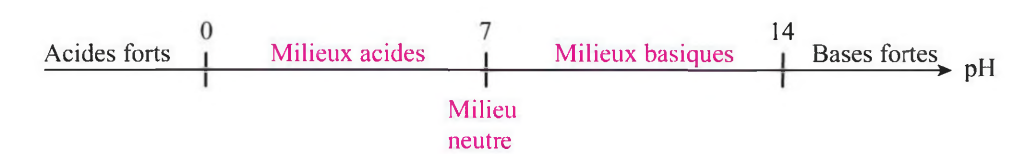

Fiche 129

Donc : pH de l'eau pure = 7.

2. Échelle de pH

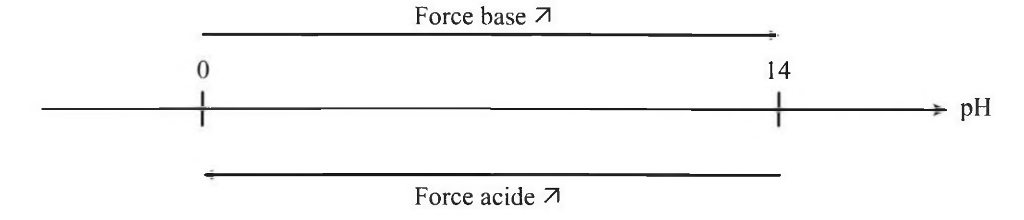
- La solution est dite **neutre** lorsque $[H_3O^+] = [OH^-]$, soit pH = 7.
- La solution est dite **acide** lorsque $[H_3O^+] > 10^{-7}\,mol\cdot L^{-1}$, soit pH < 7.
- La solution est dite **basique** lorsque $[H_3O^+] < 10^{-7}\,mol\cdot L^{-1}$, soit pH > 7.

En solution aqueuse, l'échelle de pH est comprise entre 0 et 14.



Tous les acides forts dans l'eau sont complètement dissociés et n'existent pas sous leur forme moléculaire, ainsi, dans l'eau, l'acide le plus fort qui puisse exister est H_3O^+. On dit que l'eau nivelle la force des acides. De même, la base la plus forte dans l'eau est OH^-.

En reportant les pK_a de couples acide/base conjugués sur une échelle de pH, on peut classer les acides et les bases selon leur force :



3. Diagramme de prédominance pour un couple acide/base faibles

La constante d'acidité K_a du couple AH/A⁻est définie par :

$$K_a = \frac{[\text{Base}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{Acide}]_{\text{éq}}}$$

D'où la **relation d'Henderson-Hasselbach** :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{Base}]_{\text{éq}}}{[\text{Acide}]_{\text{éq}}}$$

La relation d'Henderson-Hasselbach permet par exemple de calculer le pH d'une solution contenant à la fois un acide faible et sa base conjuguée dont les concentrations sont connues et supérieures à 10^{-6} mol · L^{-1} environ.

Elle permet aussi de prédire, selon le pH de la solution, quelle forme, acide ou basique d'un couple acide/base prédomine en solution.

- On considère que la base du couple est prédominante si $[\text{Base}]_{\text{éq}} > 10 \times [\text{Acide}]_{\text{éq}}$, ce qui correspond à un rapport $[\text{Base}]_{\text{éq}}/[\text{Acide}]_{\text{éq}}$ supérieur à 10. En remplaçant ce rapport par 10 dans la relation de Henderson-Hasselbach, on obtient : $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$. Donc :

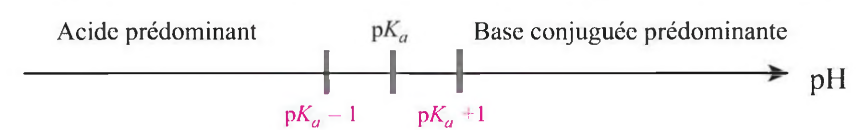
Base prédominante pour $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$

- De même, l'acide faible est prédominant si le rapport $[\text{Base}]_{\text{éq}}/[\text{Acide}]_{\text{éq}}$ est inférieur à 1/10. En remplaçant $[\text{Base}]_{\text{éq}}/[\text{Acide}]_{\text{éq}}$ par 1/10 dans la relation de Henderson-Hasselbach :

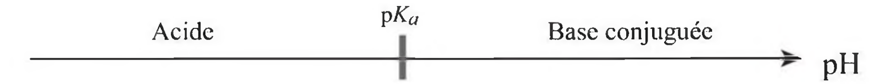
Acide prédominant pour $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$

- Si les proportions en acide et en base conjuguée sont égales, alors : $\text{pH} = \text{p}K_a$.

Ces résultats sont résumés sous forme d'un schéma appelé **échelle de prédominance** des espèces représentée en fonction du pH. Pour un couple acide/base simple :



Cette échelle de prédominance est souvent simplifiée en :





Prévoir les réactions entre acides et bases

1. Réaction entre un acide fort et une base forte

La réaction entre un acide fort H_3O^+, et une base forte OH^- dans l'eau est :

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$


Fiches 138 et 139

Cette réaction est totale ; sa constante d'équilibre K est en effet égale à l'inverse de K_e soit 10^{14} à 25 °C. Elle est par exemple utilisée pour le titrage d'un acide fort par une base forte, ou l'inverse.

2. Réaction entre un acide fort et une base faible

La réaction entre un acide fort, H_3O^+ et une base faible B dans l'eau est :

$$H_3O^+ + B \rightleftarrows BH^+ + H_2O$$


Fiche 140

La réaction a lieu avec des bases faibles dont le couple acide/base a un pKa > 0. La réaction est totale. Elle est utilisée pour le titrage des bases faibles.

3. Réaction entre un acide faible et une base forte

La réaction entre une base forte, OH^- et un acide faible AH dans l'eau est :

$$OH^- + AH \rightarrow A^- + H_2O$$


Fiche 140

La réaction a lieu avec des acides faibles dont le couple acide/base a un pK_a< 14. La réaction est totale. Elle est utilisée pour le titrage des acides faibles.

4. Réaction entre un acide faible et une base faible

La réaction entre un acide faible, AH et une base faible B dans l'eau est :

$$AH + B \rightleftarrows A^- + BH^+$$

La réaction de transfert de proton sera possible entre l'acide (faible) le plus fort et la base (faible) la plus forte, c'est-à-dire que :

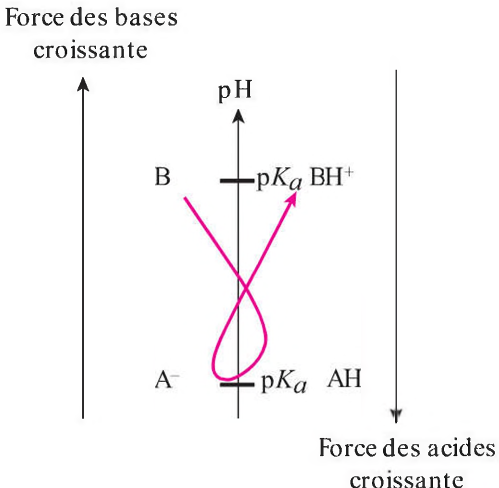
$$pK_a(AH/A^-) < pK_a(BH^+/B)$$

Fiche 122

On peut prédire qualitativement si la réaction de transfert de proton entre l'acide d'un couple et la base d'un autre couple sera spontanée ou non en reportant les pK_a des deux couples mis en jeu sur une échelle de pH, de façon similaire à la prévision des réactions de transfert d'électron.

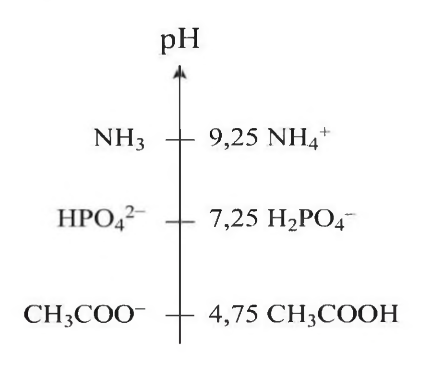

Fiche 132

Les bases sont placées à gauche de l'échelle et les acides, à droite de l'échelle. Les pK_a sont croissants de bas en haut : la force des acides diminue de bas en haut alors que la force des bases augmente de bas en haut.



Exemple

Avec l'échelle suivante, il est possible de prédire que la réaction entre l'ammoniaque NH_3 et l'acide acétique CH_3COOH est favorable, mais pas la réaction entre l'ammonium NH_4^+ et l'acétate CH_3COO^-. De même, la réaction entre HPO_4^{2-} et CH_3COOH est favorable mais pas celle entre $H_2PO_4^-$ et CH_3COO^-.



De façon quantitative, la constante d'équilibre de la réaction entre un acide faible et une base faible peut être calculée. En effet, pour l'équilibre :

$$AH + B \rightleftarrows A^- + BH^+$$

D'après la loi d'action des masses, la constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[BH^+]_{éq} \times [A^-]_{éq}}{[AH]_{éq} \times [B]_{éq}}$$

$$\text{or } K_{a(AH/A^-)} = \frac{[H^+]_{éq} \times [A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$$

$$\text{et } K_{a(BH^+/B)} = \frac{[H^+]_{éq} \times [B]_{éq}}{[BH^+]_{éq}}$$

$$\text{d'où } K = \frac{K_{a(AH/A^-)}}{K_{a(BH^+/B)}}$$

$$\text{Soit } pK = pK_{a(AH/A^-)} - pK_{a(BH^+/B)}$$

La constante d'équilibre est d'autant plus grande que $K_{a(AH/A^-)} >> K_{a(BH^+/B)}$ donc que l'acide AH est plus fort que l'acide BH^+.

On considère qu'une réaction est totale s'il reste en fin de réaction moins de 1 % de la proportion de réactifs initiaux, et donc que la proportion en produits est supérieure à 99 %.

Fiche 113

En supposant que les réactifs sont introduits initialement en quantités stœchiométriques, alors la réaction entre l'acide et la base est totale si la constante d'équilibre est supérieure à :

$$K > 10^4 \text{ or } pK = pK_{a(AH/A^-)} - pK_{a(BH^+/B)} \text{ soit } \Delta pK_a > 4$$



Prévoir le pH de solutions aqueuses d'acides

La prévision de l'acidité de solutions d'acide, c'est-à-dire le calcul du **pH** de la solution considérée, utilise la conservation de la matière, l'électroneutralité de la solution et les constantes d'équilibre : produit ionique de l'eau K_e et constante d'acidité K_a. Des approximations peuvent être faites pour simplifier les calculs : elles doivent être systématiquement vérifiées en fin de calcul.

1. pH d'une solution d'acide fort

L'acide AH étant fort, il est complètement dissocié dans l'eau :

$$AH + H_2O \rightarrow H_3O^+ + A^- \quad (1)$$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \quad (2)$$

Il y a donc trois inconnues : $[H_3O^+]_{éq}$, $[A^-]_{éq}$ et $[OH^-]_{éq}$, ce qui nécessite trois équations :

- Conservation de la matière : $[AH]_i = [A^-]_{éq}$ (A)
- Électroneutralité : $[H_3O^+]_{éq} = [A^-]_{éq} + [OH^-]_{éq}$ (B)
- Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+]_{éq} \times [HO^-]_{éq}$ (C)

La concentration en protons à l'équilibre vaut :

$$[H_3O^+]_{éq} = [H_3O^+]_{éq(1)} + [H_3O^+]_{éq(2)}$$

Où $[H_3O^+]_{éq(1)}$ représente la concentration en protons provenant de la dissociation de l'acide fort et $[H_3O^+]_{éq(2)}$ ceux provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

On peut alors introduire une hypothèse : les protons provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligés devant ceux provenant de la dissociation de l'acide, c'est-à-dire $[H_3O^+]_{éq(2)} << [H_3O^+]_{éq(1)}$

Soit $[H_3O^+]_{éq} = [H_3O^+]_{éq(1)}$

Cette hypothèse est vérifiée si **pH** < 6,5.

La solution est acide, donc $[H_3O^+]_{éq(1)} >> [OH^-]_{éq}$ alors l'équation (B) devient :

$$[H_3O^+]_{éq} = [A^-]_{éq}.$$

De plus, d'après l'équation (A), $[AH]_i = [A^-]_{éq}$, donc, finalement :

$$[H_3O^+]_{éq} = [AH]_i.$$

Soit, en passant en unités log :

$$\boxed{pH = -\log[H_3O^+] = -\log[AH]_i}$$

En fin de calcul, il faudra vérifier que le pH calculé est inférieur à 6,5.

2. pH d'une solution d'acide faible

L'équilibre de dissociation d'un acide faible dans l'eau est :

$$AH + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + A^- \qquad (1)$$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau est :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad (2)$$

Il y a donc quatre inconnues : $[H_3O^+]_{éq}$, $[AH]_{éq}$, $[A^-]_{éq}$ et $[OH^-]_{éq}$, ce qui nécessite quatre équations :

- Conservation de la matière : $[AH]_i = [AH]_{éq} + [A^-]_{éq}$ (A)
- Électroneutralité : $[H_3O^+]_{éq} = [A^-]_{éq} + [OH^-]_{éq}$ (B)
- Constante d'acidité : $K_a = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}}$ (C)
- Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq}$ (D)

Ce système à quatre équations conduit à une équation du troisième degré avec $[H_3O^+]_{éq}$ comme inconnue.

Pour simplifier cette équation du troisième degré, deux hypothèses peuvent être introduites :

- **Hypothèse 1** : les protons provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligés devant ceux provenant de la dissociation de l'acide : $[H_3O^+]_{éq,eau} << [H_3O^+]_{éq,AH}$ soit $[H_3O^+]_{éq} = [H_3O^+]_{éq,AH}$; or comme $[H_3O^+]_{éq,eau} = [OH^-]_{éq}$ alors l'équation (B) devient : $[H_3O^+]_{éq} = [A^-]_{éq}$. Cette hypothèse est valable si pH < 6,5.
- **Hypothèse 2** : la dissociation de l'acide est faible soit $[A^-]_{éq} << [AH]_{éq}$ ce qui permet de simplifier l'équation (A) : $[AH]_i \approx [AH]_{éq}$. La dissociation d'un acide est faible si : $[AH]_{éq} > 10\,[A^-]_{éq}$. En utilisant cette condition dans la relation d'Henderson-Hasselbach, l'hypothèse de faible dissociation de l'acide est vérifiée si pH < pK_a – 1.


Fiche 132

Les deux hypothèses faites permettent d'établir la relation simplifiée pour le pH d'une solution d'acide faible. En effet, en utilisant l'équation (c) :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{éq}[A^-]_{éq}}{[AH]_{éq}} = \frac{[H_3O^+]_{éq}^{\ 2}}{[AH]_i}$$

$$\text{soit } [H_3O^+]^2 = K_a \times [AH]_i$$

$$\text{d'où } [H_3O^+] = \sqrt{K_a \times [AH]_i}\ .$$

Soit, en passant en unités log :

$$\boxed{pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[AH]_i)}$$

En fin de calcul, les deux hypothèses devront être vérifiées, soit :

- Vérification de l'hypothèse 1 : pH < 6,5.
- Vérification de l'hypothèse 2 : pH < pK_a – 1.


Fiche 136

La fiche 136 est consacrée à l'influence de la dilution d'un acide faible sur sa dissociation.



Prévoir le pH de solutions aqueuses de bases



Fiche 134

La prévision du pH des solutions de base suit le même principe que le calcul du pH des solutions d'acide. Il est également possible de simplifier les calculs en faisant des hypothèses appropriées qui doivent être vérifiées en fin de calcul.

1. Calcul du pH d'une solution de base forte

pH d'une solution de base forte

La base B étant forte, elle est complètement protonée dans l'eau :

$$B + H_2O \rightarrow BH^+ + OH^- \qquad (1)$$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \qquad (2)$$

Il y a donc trois inconnues : $[H_3O^+]_{éq}$, $[BH^+]_{éq}$ et $[OH^-]_{éq}$, ce qui nécessite trois équations :

- Conservation de la matière sur l'élément B : $[B]_i = [BH^+]_{éq}$ (A)
- Électroneutralité : $[H_3O^+]_{éq} + [BH^+]_{éq} = [OH^-]_{éq}$ (B)
- Produit ionique de l'eau $K_e = [H_3O^+]_{2q} \times [OH^-]_{éq}$ (C)

La concentration en ions hydroxydes à l'équilibre vaut :

$$[OH^-]_{éq} = [OH^-]_{éq(1)} + [OH^-]_{éq(2)}$$

Où $[OH^-]_{éq(1)}$ représente la concentration en hydroxydes provenant de la protonation de la base forte et $[OH^-]_{éq(2)}$ ceux provenant de l'autoprotolyse de l'eau.

On peut alors introduire une hypothèse : les ions hydroxydes provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligés devant ceux provenant de la protonation de la base forte :

$$[OH^-]_{éq(2)} << [OH^-]_{éq(1)} \text{ soit } [OH^-]_{éq} = [OH^-]_{éq(1)}$$

Cette hypothèse est valable si pH > 7,5.

La solution est basique, donc $[OH^-]_{éq(1)} >> [H_3O^+]_{éq}$ alors l'équation (B) devient :

$$[OH^-]_{éq} = [BH^+]_{éq}$$

De plus, d'après l'équation (A), $[B]_i = [BH^+]_{éq}$, donc, finalement :

$$[OH^-]_{éq} = [B]_i$$

$$\text{or } K_e = [H_3O^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq}$$

$$\text{soit } [H_3O^+]_{éq} = \frac{K_e}{[OH^-]_{éq}} = \frac{K_e}{[B]_i}$$

Soit, en passant en unités log :

$$\boxed{pH = 14 + \log[B]_i}$$

En fin de calcul, il faudra vérifier que le pH calculé est supérieur à 7,5.

2. Calcul du pH d'une solution de base faible

Une base faible, notée B, réagit partiellement avec l'eau selon l'équilibre :

$$B + H_2O \rightleftarrows BH^+ + OH^- \quad (1)$$

La réaction d'autoprotolyse de l'eau s'écrit :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^- \quad (2)$$

Il y a donc quatre inconnues : $[H_3O^+]$, $[B]$, $[BH^+]$ et $[OH^-]$, ce qui nécessite quatre équations :

- Conservation de la matière sur l'élément B : $[B]_i = [B]_{éq} + [BH^+]_{éq}$ (A)
- Électroneutralité : $[H_3O^+]_{éq} + [BH^+]_{éq} = [OH^-]_{éq}$ (B)
- Constante d'acidité : $K_a = \dfrac{[H_3O^+]_{éq}[B]_{éq}}{[BH^+]_{éq}}$ (C)
- Produit ionique de l'eau : $K_e = [H_3O^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq}$ (D)

Comme dans le cas de l'acide faible, ce système d'équations conduit à une équation du troisième degré avec $[OH^-]$ comme inconnue.

Fiche 134

Pour simplifier cette équation du troisième degré, deux hypothèses peuvent être introduites :

- **Hypothèse 1** : les ions hydroxydes provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligés devant ceux provenant de la dissociation de l'acide : $[OH^-]_{éq,eau} << [OH^-]_{éq,B}$ soit $[OH^-]_{éq} = [OH^-]_{éq,B}$; or comme $[OH^-]_{éq,eau} = [OH^-]_{éq}$ alors l'équation (B) devient : $[OH^-]_{éq} = [BH^+]_{éq}$. Cette hypothèse est valable si pH > 7,5.
- **Hypothèse 2** : la protonation de la base est faible soit $[BH^+]_{éq} << [B]_{éq}$ ce qui permet de simplifier l'équation (A) : $[B]_i \approx [B]_{éq}$. La protonation d'une base est faible si : $[B]_{éq} > 10[BH^+]_{éq}$. En utilisant cette condition dans la relation d'Henderson-Hasselbach, l'hypothèse de faible protonation de la base est vérifiée si $pH > pK_a + 1$.

Fiche 132

Ces deux hypothèses nous permettent d'établir la relation simplifiée pour le calcul du pH d'une solution d'acide faible. En effet, en utilisant l'équation (C) :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{éq}[B]_{éq}}{[BH^+]_{éq}} = \frac{K_e \times [B]_{éq}}{[BH^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq}} = \frac{K_e \times [B]_i}{[OH^-]_{éq}^2}$$

$$\text{or } [H_3O^+]_{éq}^2 = \frac{K_e^2}{[OH^-]_{éq}^2}$$

$$\text{d'où } [H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_a \times K_e}{[B]_i}}$$

Soit en passant en unités log :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_e + pK_a + \log[B]_i)$$

En fin de calcul, il faut vérifier les deux hypothèses faites, soit :

- Vérification de l'hypothèse 1 : pH > 7,5.
- Vérification de l'hypothèse 2 : $pH > pK_a + 1$.



La loi d'Ostwald


Fiche 134

Nous avons discuté de la détermination du pH de solutions d'acides faibles, en faisant l'hypothèse que l'acide faible est peu dissocié.

Nous allons montrer dans ce qui suit comment la dilution d'une solution d'acide faible affecte son degré de dissociation.

1. Le coefficient de dissociation α d'un acide

L'équilibre de dissociation d'un acide faible dans l'eau est :

$$AH + H_2O \rightleftarrows A^- + H_3O^+$$

On définit le coefficient de dissociation α d'un acide comme la quantité de matière d'acide dissociée dans l'eau à l'équilibre par rapport à la quantité de matière totale d'acide initialement présente, soit, dans le cas de la dissociation d'un acide AH dans l'eau :

$$\alpha = \frac{[A^-]_{éq}}{[AH]_i}$$

La définition du coefficient de dissociation implique que : $0 \le \alpha \le 1$:

- $\alpha = 0$: l'acide n'est pas du tout dissocié ;
- $\alpha = 1$: l'acide est totalement dissocié (cas d'un acide fort).

La valeur du coefficient de dissociation permet de savoir si l'acide est faiblement ou fortement dissocié.

Utilisons la définition de α dans un tableau d'avancement :

	AH	+	H_2O	$\rightleftarrows$	A^-	+	H_3O^+
$t = 0$	$[AH]_i$						
$t_{\text{équilibre}}$	$[AH]_i \times (1-\alpha)$				$[AH]_i \times \alpha$		$[AH]_i \times \alpha$

En utilisant la définition de K_a :

$$K_a = \frac{[A^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[AH]_{éq}} = \frac{([AH]_i \times \alpha)^2}{[AH]_i \times (1-\alpha)}$$

Soit, en simplifiant par $[AH]_i$:

$$K_a = \frac{[AH]_i \times \alpha^2}{(1-\alpha)}$$

Cela conduit à une équation du second degré en α :

$$[AH]_i \times \alpha^2 + K_a \times \alpha - K_a = 0$$

Si l'acide est peu dissocié, cette équation se simplifie.

En effet, dans ce cas, $\alpha << 1$, ainsi $(1 - \alpha) \approx 1$, soit $[AH]_i \times \alpha^2 = K_a$, d'où :

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[AH]_i}} \text{ et } [H_3O^+]_{éq} = \sqrt{K_a \times [AH]_i}$$

On retrouve dans ce cas la relation approchée du pH d'une solution d'acide faible peu dissocié.

L'acide sera d'autant plus dissocié que la concentration en acide sera faible.

Si l'acide est fortement dissocié, le coefficient de dissociation α est déterminé à partir de l'équation non approchée :

$$C_0\alpha^2 + K_a\alpha - K_a = 0$$

On considère que l'acide est peu dissocié si $[AH]_{éq} > 10[A^-]_{éq}$, ce qui correspond à $pH < pK_a - 1$. Dans ce cas $[AH]_{éq} \approx [AH]_i$ ce qui correspond donc à $\alpha < 0,1$. On utilise dans ce cas la relation approchée pour la détermination du coefficient de dissociation α ($\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[AH]_i}}$) et, pour le calcul du pH d'une solution d'acide faible la relation approchée de la fiche 134.


Fiche 134

Si l'acide est plus fortement dissocié ($\alpha > 0,1$), les approximations ne sont plus valables, et, dans ce cas, le calcul exact en utilisant l'équation du second degré doit être fait.

Voyons l'effet de la dilution sur le coefficient de dissociation de l'acide acétique, pour lequel $pK_a = 4,75$.

Concentration ($mol \times L^{-1}$)	1	0,1	0,01	0,001	0,0001
Coefficient de dissociation α	0,004	0,013	0,041	0,125	0,342

Influence de la dilution sur le coefficient de dissociation de l'acide acétique ($pK_a = 4,75$), en négligeant l'autoprotolyse de l'eau

D'après les valeurs du tableau, le coefficient de dissociation augmente quand la dilution augmente, c'est-à-dire quand la concentration en acide faible diminue. Un acide faible peut être complètement déprotoné à forte dilution et se comporte donc comme un acide fort dans ce cas. Cela correspond à la loi de dilution d'Ostwald.

Il est possible d'utiliser le taux de dissociation τ plutôt que le coefficient de dissociation α, en ramenant les valeurs en pourcentages, en multipliant simplement le coefficient de dissociation par 100.

Le même type de raisonnement que précédemment peut être fait dans le cas des bases faibles, en introduisant un coefficient de protonation d'une base faible. La dilution d'une base faible entraîne une augmentation de la protonation de la base faible.



pH de solutions d'ampholytes et des sels d'acide et de base faibles

1. pH d'une solution d'ampholyte

Un ampholyte, que nous noterons HA^-, est une espèce susceptible de jouer soit le rôle d'acide, soit le rôle de base :



Fiche 128

- HA^- : Acide $HA^- + H_2O \rightleftarrows A^{2-} + H_3O^+$ (1)
- HA^- : Base $HA^- + H_2O \rightleftarrows H_2A + OH^-$ (2)
- Soit (1) + (2) : $2HA^- \rightleftarrows H_2A + A^{2-}$ (3)

Or :

$$K_{a1} = \frac{[HA^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[H_2A]_{éq}} \text{ et } K_{a2} = \frac{[A^{2-}]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[HA^-]_{éq}}$$

$$\text{soit } K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{éq}^2 \times [A^{2-}]_{éq}}{[H_2A]_{éq}}$$

D'après la réaction bilan (3), $[A^{2-}]_{éq} = [H_2A]_{éq}$ d'où $[H_3O^+]_{éq}^2 = K_{a1} \times K_{a2}$

Cela permet de calculer le pH d'une solution d'ampholyte :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$$

Le pH d'une solution d'ampholyte est donc indépendant de sa concentration.

Par exemple, calculons le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate HCO_3^-. HCO_3^- constitue l'acide du couple HCO_3^-/CO_3^{2-} et la base du couple H_2CO_3/HCO_3^-, avec :

- $pK_{a2}(H_2CO_3/HCO_3^-) = 6,4$;
- $pK_{a1}(HCO_3^-/CO_3^{2-}) = 10,3$.

En utilisant la formule précédente, le pH de cette solution vaut :

$$pH = \frac{1}{2}(6,4 + 10,3) = 8,4$$

2. Cas des sels d'acide faible et de base faible

Certains sels sont constitués d'un acide faible d'un couple acide/base et d'une base faible d'un autre couple acide/base.

Exemple

Sel d'acétate d'ammonium, CH_3COONH_4

Ce sel soluble totalement dissocié dans l'eau conduit à CH_3COO^- et NH_4^+. CH_3COO^- est la base conjuguée de CH_3COOH et NH_4^+ l'acide conjugué de NH_3. Ainsi, dans l'eau, l'équilibre acide/base est le suivant :

$$CH_3COO^- + NH_4^+ \rightleftarrows CH_3COOH + NH_3$$

Les constantes d'acidité des deux couples s'écrivent :

$$K_{a(NH_4^+/NH_3)} = \frac{[NH_3]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}}$$

$$\text{et } K_{a(CH_3COOH/CH_3COO^-)} = \frac{[CH_3COO^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}$$

NH_4^+ est un acide faible et CH_3COO^- une base faible, donc en supposant la solution de sel suffisamment concentrée, on peut supposer que :

$$C_i \approx [NH_4^+]_{éq} \approx [CH_3COO^-]_{éq}$$

où C_i représente la concentration initiale en sel.

$$\text{Alors } K_{a(NH_4^+/NH_3)} = \frac{[NH_3]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}}{C_i}$$

$$\text{et } K_{a(CH_3COOH/CH_3COO^-)} = \frac{C_i \times [H_3O^+]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}$$

Le produit des constantes d'acidité donne :

$$K_{a(NH_4^+/NH_3)} \times K_{a(CH_3COOH/CH_3COO^-)} = \frac{[H_3O^+]_{éq}^2 \times [NH_3]_{éq}}{[CH_3COOH]_{éq}}$$

D'après la réaction bilan, les mêmes proportions d'ammoniaque NH_3 et d'acide acétique CH_3COOH sont produites par la réaction : $[NH_3]_{éq} = [CH_3COOH]_{éq}$. Ainsi :

$$K_{a(NH_4^+/NH_3)} \times K_{a(CH_3COOH/CH_3COO^-)} = [H_3O^+]_{éq}^2$$

$$\text{Donc } pH = \frac{1}{2}(pK_{a(NH_4^+/NH_3)} + pK_{a(CH_3COOH/CH_3COO^-)})$$



Le pH d'une solution d'un sel constitué d'un acide faible d'un couple et de la base faible d'un autre couple est égal à la demi-somme des pK_a.



Le titrage des acides et des bases

1. Généralités

Le dosage d'une solution acide ou basique, aussi appelé **titrage**, correspond à la détermination expérimentale de la quantité de matière de l'acide ou de la base. En général, on cherche à déterminer la molarité initiale de cette solution. On parle ainsi parfois de « titre » d'une solution, ce terme indiquant sa concentration initiale.

La réaction de dosage entre l'acide et la base doit être totale, ce qui correspond à une constante d'équilibre de réaction supérieure à 10^4.

Fiche 133

Pour doser un acide, le réactif de dosage est généralement une monobase forte (aussi appelé **réactif titrant** ou simplement **titrant**). Lorsque le réactif titrant a été introduit en quantité stoechiométrique par rapport à l'acide que l'on cherche à doser, on atteint le point équivalent du dosage. On dit aussi que l'acide a été **neutralisé**.

Pour doser une base forte, le réactif de dosage est généralement un monoacide fort. En effet, la réaction de dosage entre l'acide et la base doit être totale.

La détermination de la quantité de matière se fait généralement à partir du tracé d'une courbe de dosage pH-métrique, en reportant en ordonnée le pH de la solution en fonction du volume de réactif titrant ajouté en abscisse.

Le pH est mesuré régulièrement grâce à un pH-mètre introduit dans la solution (voir ci-dessous). Lorsque la totalité de l'acide ou de la base a été neutralisée, le point d'équivalence (ou point stœchiométrique) est atteint. En général, le titrant est ajouté jusqu'à ce que le double de l'équivalence soit atteint. La détermination expérimentale de ce point d'équivalence est faite grâce à la courbe de dosage pH-métrique : le point équivalent correspond au point d'inflexion du saut de pH de la courbe. Le point équivalent permet de remonter à la quantité de matière ou à la concentration recherchée.


Fiche 144

Une autre façon de repérer le point d'équivalence consiste à utiliser un indicateur coloré. Quelques gouttes d'indicateur, dont la coloration dépend du pH, sont ajoutées à la solution que l'on souhaite doser. Un indicateur coloré est en fait constitué d'un couple acide/base faible pour lequel la couleur de l'acide est différente de celle de sa base conjuguée.

Dans certains cas, on peut aussi procéder par dosage conductimétrique. Cet aspect ne sera pas abordé dans cet ouvrage.

2. Conditions expérimentales de titrage

Le dosage est le plus souvent réalisé en utilisant le matériel suivant :

- bécher contenant l'acide à doser avec un barreau aimanté (et un agitateur magnétique) permettant d'homogénéiser la solution au cours de l'ajout de la base titrante ;
- burette contenant la solution de réactif titrante ;
- pH-mètre introduit dans la solution pour réaliser le suivi du pH en fonction du volume de solution titrante ajoutée.

La molarité du réactif titrant doit être connue de façon très précise et nécessite l'utilisation de solutions appelées **solutions étalons**, dont la concentration est connue exactement.

Les solutions étalons de base forte sont généralement des solutions de KOH ou de NaOH. Les solutions étalons d'acide fort sont généralement des solutions de HCl ou HNO_3.

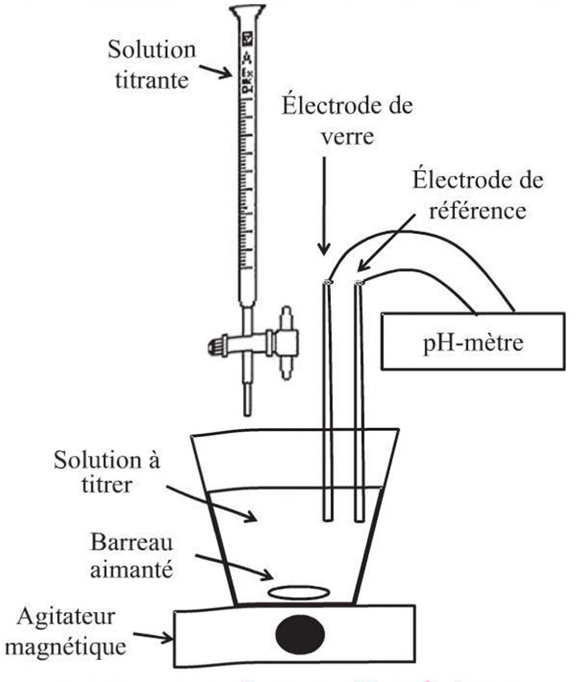


Schéma d'un dosage pH-métrique

Le pH-mètre permet de mesurer expérimentalement le pH de la solution. Pour mesurer le pH de la solution, on mesure expérimentalement la différence de potentiel entre l'électrode de mesure, appelée **électrode de verre**, et une électrode de référence, par exemple l'ECS.


Fiche 127

La différence de potentiel mesurée est proportionnelle au pH :

$$E = \text{constante} - 0{,}059 \text{ pH (à 25 °C)}.$$

L'électrode de mesure est une électrode de verre, très fragile. L'embout de cette électrode est en effet constitué d'une boule en verre de très faible épaisseur. Le verre est sensible aux variations de l'activité des protons dans la solution analysée. L'intérieur de l'électrode comprend une électrode de référence interne AgCl/Ag, immergée dans une solution d'acide fort (HCl) d'activité constante et du KCl à 1 mol · L^{-1}.

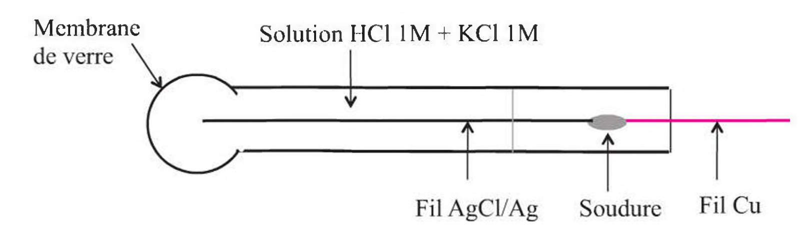


Schéma illustratif d'une électrode de verre

Le pH-mètre doit être étalonné juste avant d'effectuer les mesures pour obtenir la relation entre le potentiel et le pH. Pour cela, le pH de deux ou trois solutions tampons étalons est mesuré.



Certaines électrodes de verre sont dites **combinées** : l'électrode de référence externe est alors incorporée dans le corps de l'électrode de verre, ce qui permet un gain de place.



Le titrage des acides forts et des bases fortes

1. Titrage d'un acide fort par une base forte

Une solution d'acide fort suffisamment concentrée contient une concentration en ions hydronium égale à la concentration en acide, celle provenant de l'autodissociation de l'eau étant négligeable.

L'équation de réaction du dosage d'un acide fort par une base forte est :

$$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$$

La constante d'équilibre pour ce dosage est $K = 1/K_e = 10^{14}$, la réaction est donc quantitative.

Considérons un volume $V_{A,i}$ d'acide fort de concentration $C_{A,i}$ à doser par une base forte de concentration C_B. Notons $V_{éq}$ le volume équivalent.

À l'équivalence, le nombre de moles de base titrante est égal au nombre de moles d'acide présent initialement :

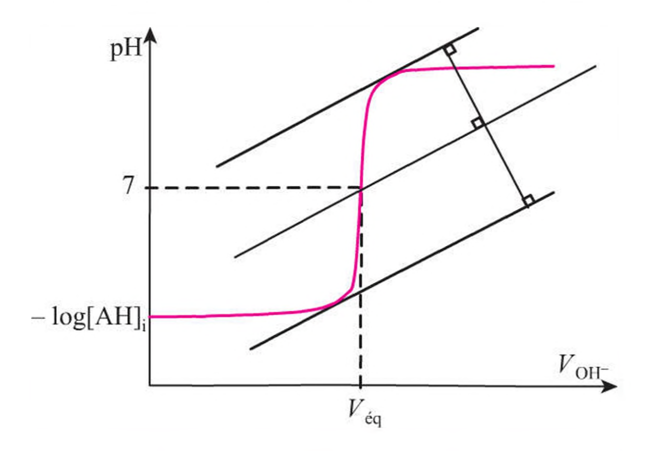
$$n_{\text{Acide,initial}} = n_{\text{Base,versée}}$$

$$\text{soit } C_{A,i} \times V_{A,i} = C_B \times V_{éq}$$

$$\text{d'où : } C_{A,i} = \frac{C_B \times V_{éq}}{V_{A,i}}$$

Tableau d'avancement de la réaction (en nombre de moles)

	H_3O^+	+	OH^-	→	$2H_2O$	pH
État initial	$n_{H_3O^+}$					$-\log[H_3O^+]_i$
Avant équivalence	$n_{H_3O^+} - n_{OH^-}$		ε			$-\log[H_3O^+]_{éq}$
À l'équivalence	ε		ε			pH = 7
Après l'équivalence			$n_{OH^-} - n_{H_3O^+}$			$pH = 14 + \log[OH^-]_{éq,\ excès}$



Allure de la courbe de dosage d'un acide fort par une base forte, suivie par un pH-mètre

Avant l'équivalence, le milieu est acide : le pH de la solution est faible et contrôlé par la quantité de H_3O^+ n'ayant pas totalement réagi.

Au voisinage de l'équivalence, le pH varie brusquement : on observe un saut de pH du fait de la forte diminution de la concentration en H_3O^+.

À l'équivalence, on dit que l'acide a été neutralisé par la base, ou que la neutralisation est atteinte : tout l'acide a réagi et le pH de la solution vaut alors 7, le milieu est neutre.

Après l'équivalence, le milieu devient basique du fait de l'ajout de base forte en excès.

La détermination de l'équivalence sur la courbe de dosage pH-métrique est faite graphiquement, comme représentée sur la figure précédente. Elle consiste à tracer deux tangentes parallèles à la courbe. On trace ensuite une droite perpendiculaire à ces deux tangentes puis, la médiatrice de cette droite : l'intersection de la médiatrice avec la courbe de dosage donne accès au volume équivalent ($V_{éq}$). La dérivée de la courbe de dosage permet aussi de déterminer le point équivalent du dosage car elle présente un maximum pour $V_{éq}$.

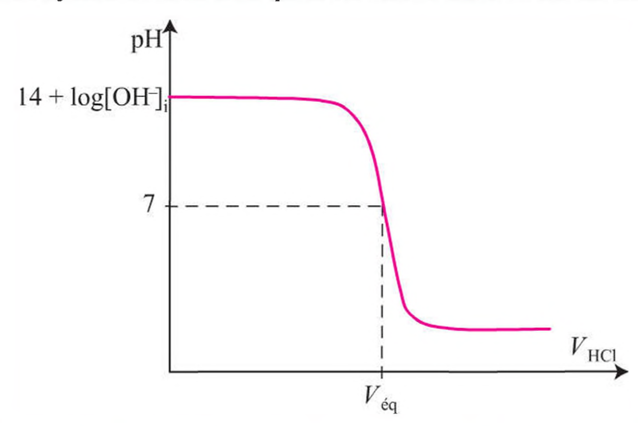
2. Titrage d'une base forte par un acide fort

Une solution de base forte inconnue suffisamment concentrée contient une concentration en ions hydroxyde égale à la concentration en base, celle provenant de l'autodissociation de l'eau étant négligeable.

L'équation de réaction correspondant au dosage d'une base forte par un acide fort est :

$$OH^- + H_3O^+ \rightarrow 2H_2O$$

L'allure de la courbe de dosage est représentée sur la figure ci-dessous : le milieu est initialement basique et le pH diminue au fur et à mesure de l'ajout d'acide fort titrant dans la solution. La neutralisation de la base est atteinte au point équivalent, volume pour lequel pH = 7, comme précédemment. Après l'équivalence, le pH de la solution diminue du fait de l'ajout d'acide fort en excès dans la solution. La détermination graphique du volume équivalent est faite de façon similaire à ce qui a été décrit dans le cas du dosage de l'acide fort.



Allure de la courbe de dosage d'une base forte par un acide fort, suivie par un pH-mètre

Considérons un volume $V_{B,i}$ de base forte de concentration $C_{B,i}$ à doser par un acide fort de concentration C_A. Notons $V_{éq}$ le volume équivalent, alors la concentration $C_{B,i}$ est calculée à partir de :

$$n_{\text{Acide,versé}} = n_{B,i}$$

$$\text{soit } C_{B,i} \times V_{B,i} = C_A \times V_{éq}$$

$$\text{d'où : } \boxed{C_{B,i} = \frac{C_A \times V_{éq}}{V_{B,i}}}$$

Fiche 139

QCM

Exercices

7. Les équilibres chimiques



Le titrage des acides faibles et des bases faibles

Le titrage des acides faibles et des bases faibles est mené de façon similaire au cas des acides et des bases forts. Des différences existent cependant dans l'allure des courbes de dosage.

1. Titrage d'un acide faible par une base forte

Le dosage d'une solution inconnue d'acide faible AH est obtenu par ajout de base forte à la solution. La réaction de dosage est la suivante :

$$AH + OH^- \rightarrow A^- + H_2O$$

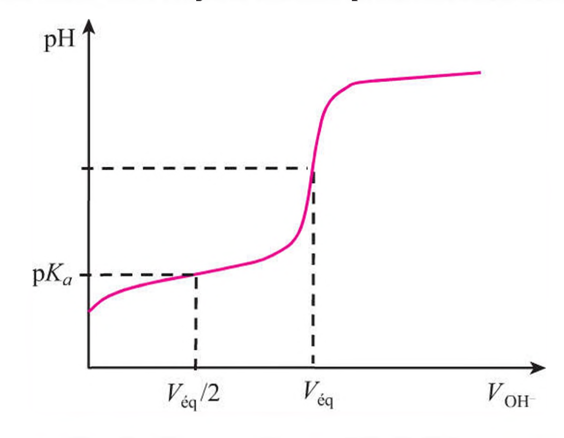
$$\text{avec } K = \frac{K_a}{K_e} = 10^{14-pKa} > 10^4$$

Tableau d'avancement de la réaction de dosage d'un acide faible par une base forte

	AH	+	OH^-	→	A^-	+	H_2O	Valeur du pH
État initial	n_{AH}							$½(pK_a - \log(n_{AH}/V_{total}^{\circ})$
Avant équivalence	n_{AH}-n_{OH}		ε		n_{OH}			$pK_a + \log[A^-]_{éq}/[AH]_{éq}$
À la demi-équivalence	$n_{AH}/2$		ε		$n_{AH}/2$			$pH = pK_a$
À l'équivalence	ε		ε		n_{AH}			$pH = ½(14+ pK_a + \log[A^-]_{éq})$
Après l'équivalence (OH^- en excès)			n_{OH^-} n_{AH}		n_{AH}			$pH = 14 + \log[OH^-]_{éq}$

Initialement, pour un acide peu dissocié : $pH = 1/2(pK_a - \log[AH]_{initial})$.

- Avant l'équivalence, la solution contient à la fois l'acide faible et sa base conjuguée. Le pH est donc calculé à partir de la relation de Henderson-Hasselbach.
- À l'équivalence, la solution contient majoritairement la base conjuguée A^-, le pH est calculé en utilisant la relation approchée pour d'une solution de base faible : $pH = 1/2(14+ pK_a + \log[A^-]_{éq})$.
- Après l'équivalence, la solution contient un excès de base forte titrante OH^- et la base conjuguée A^-. La base forte OH^- impose alors le pH de la solution : $pH = 14 + \log[OH^-]_{éq}$.



Allure de la courbe de titrage d'un acide faible par une base forte

On peut citer comme exemple le dosage de l'acide acétique CH_3COOH par la soude.

2. Dosage d'une base faible par un acide fort

La réaction de dosage d'une base faible, notée B, par un acide fort est :

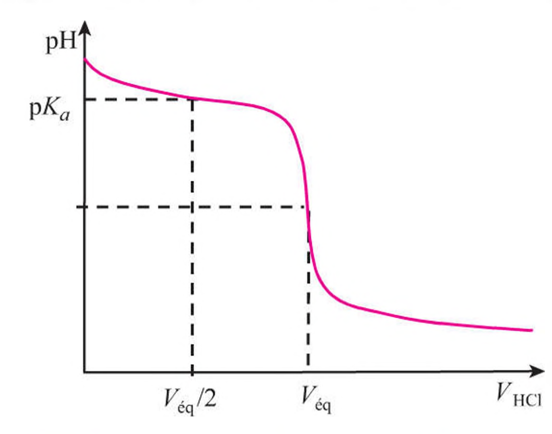
$$B + H_3O^+ \rightleftarrows BH^+ + H_2O$$

$$\text{avec } K = \frac{1}{K_a} = 10^{pKa} > 10^4$$

Tableau d'avancement de la réaction de dosage d'une base faible par un acide fort

	B	+	H_3O^+	→	BH^+	+	H_2O	pH
État initial	n_B							$7 + 1/2(pK_a + \log[B])$
Avant équivalence (x mol de HO^- ajoutées)	$n_B - n_{H_3O^+}$		ε		$n_{H_3O^+}$			$pK_a + \log([B]_{éq}/[BH^+]_{éq})$
À la demi-équivalence	$n_B/2$		ε		$n_B/2$			$pH = pK_a$
À l'équivalence	ε		ε		n_B			$1/2(pKa - \log[BH^+]_{éq})$
Après l'équivalence			$n_{H_3O^+} - n_B$		n_B			$-\log[H_3O^+]_{éq,excès}$

- Initialement, pour une base faible peu protonée $pH = 7 + 1/2(pK_a + \log[B]_{initial})$.
- Avant l'équivalence, la solution contient à la fois la base faible et son acide conjugué. La relation de Henderson-Hasselbach permet de calculer le pH : $pH = pK_a + \log([B]_{éq}/[BH^+]_{éq})$.
- À l'équivalence, la solution contient majoritairement l'acide BH^+, le pH est alors : $pH = 1/2(pK_a - \log [BH^+]_{éq})$.
- Après l'équivalence, la solution contient un excès d'acide fort titrant et l'acide faible BH^+. L'acide fort impose alors le pH de la solution : $pH = -\log[H_3O^+]_{éq,excès}$.



Allure de la courbe de titrage d'une base faible par un acide fort

Pour les deux types de dosage (acide faible et base faible), le repérage graphique du point équivalent est fait selon la méthode décrite dans la fiche 139.


Fiche 139



Le titrage de deux acides faibles ou de polyacides faibles

1. Dosage d'un polyacide faible : cas d'un di-acide faible

Nous prenons le cas du dosage d'une solution d'un di-acide faible ayant deux acidités suffisamment différentes ($\Delta pK_a \approx 5$). Pour un di-acide faible de type H_2A, les couples acides/base mis en jeu sont les suivants :

$$H_2A = HA^- + H^+ \text{ Constante d'acidité } K_{a2}$$
$$HA^- = A^{2-} + H^+ \text{ Constante d'acidité } K_{a1}$$

H_2A	HA^-	A^{2-}	
0	pK_{a2}	pK_{a1}	14 → pH

Diagramme de prédominance pour ce di-acide

Les deux acidités sont dosées successivement, selon :

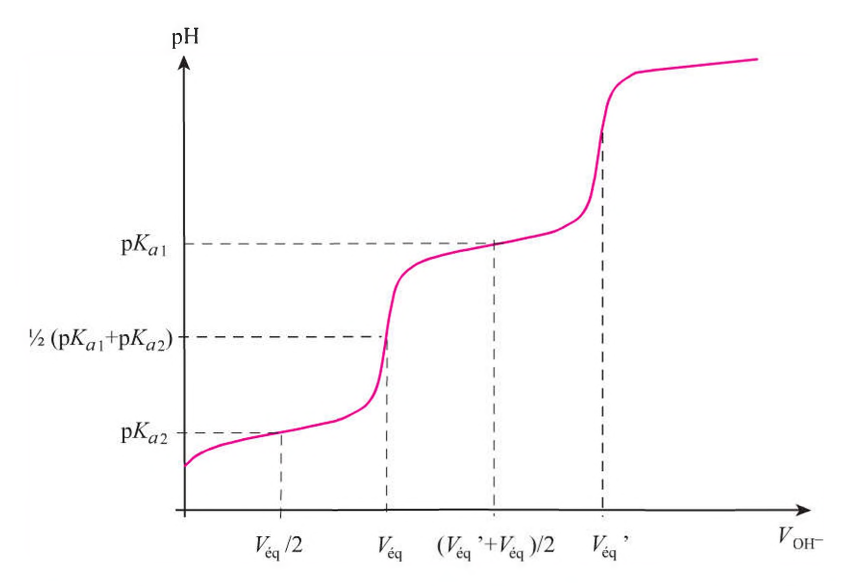
- Dosage de la première acidité :

$$H_2A + OH^- \rightarrow HA^- + H_2O \qquad K = \frac{K_{a2}}{K_e} = 10^{14-pKa2} > 10^4$$

- Dosage de la seconde acidité :

$$HA^- + OH^- \rightarrow A^{2-} + H_2O \qquad K = \frac{K_{a1}}{K_e} = 10^{14-pKa1} > 10^4$$

La courbe de dosage présente deux sauts de pH correspondant au dosage des deux acidités.



Allure de la courbe de dosage d'un di-acide par une base forte

À la première demi-équivalence $V = V_{éq}/2$, la moitié de H_2A a réagi pour donner HA^-, alors $pH = pK_{a2}$. À la première équivalence, lorsque $V = V_{éq}$, la solution contient majoritairement HA^-, ampholyte, donc $pH = 1/2(pK_{a1} + pK_{a2})$. Le second volume équivalent, $V_{éq}'$ correspond au volume de base nécessaire pour doser les deux acidités,

ainsi $V_{éq}' = 2V_{éq}$. De plus, pour $V = 1/2(V_{éq}' + V_{éq})$, la solution contient en même proportion HA^- et A^{2-}, donc pH = pK_{a1}. On peut donc déterminer également les deux pK_a.

Le premier saut correspond au titrage de la première acidité et le second au titrage de la seconde. Cela permet théoriquement de déterminer deux fois le volume équivalent.

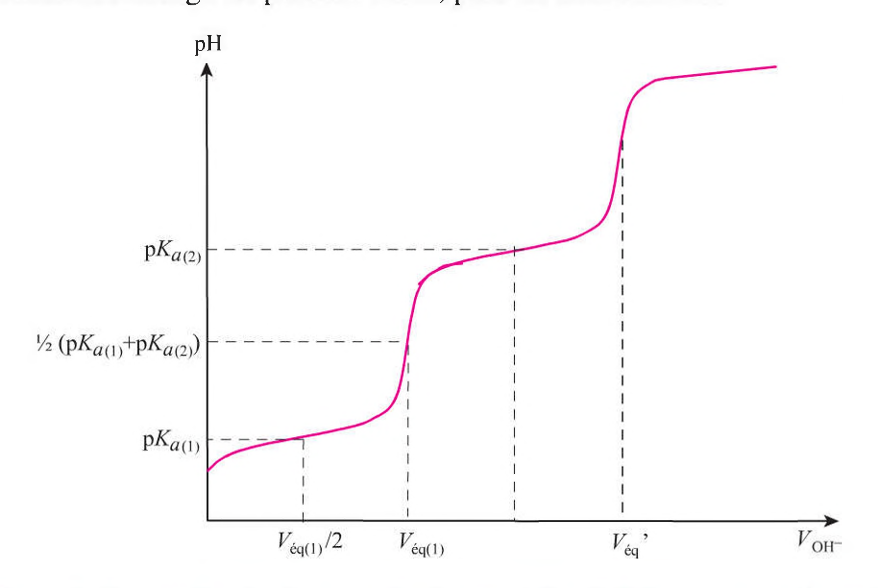
2. Dosage de deux acides faibles

On traite ici le cas du dosage par une base forte d'une solution contenant deux acides faibles ayant des concentrations identiques et une force suffisamment différente : $\Delta pK_a \approx 5$. La base forte réagit d'abord avec l'acide faible le plus fort, de plus faible pK_a, puis avec l'acide le plus faible, de plus fort pK_a.

Notons $AH_{(1)}$ et $AH_{(2)}$ les deux acides, $K_{a(1)}$ et $K_{a(2)}$ leurs constantes d'acidité et supposons que l'acide $AH_{(1)}$ est dosé en premier soit $pK_{a(1)} < pK_{a(2)}$.

On suppose que la base conjuguée de l'acide $AH_{(1)}$ ne réagit pas avec l'acide $AH_{(2)}$.

L'allure de la courbe de dosage est la suivante : elle présente deux sauts de pH correspondant au dosage du premier acide, puis du second acide.



Allure de la courbe de dosage de deux acides faibles par une base forte

Soit V le volume de mélange d'acide introduit, $V_{éq(1)}$ le volume équivalent correspondant au premier saut et $V_{éq}'$ celui du second saut, et C_B la concentration de la base forte, alors, la concentration de l'acide faible le plus fort est :

$$C_{AH(1)} = \frac{C_B \times V_{éq(1)}}{V}$$

Le volume nécessaire pour doser le second acide est :

$$V_{éq(2)} = V_{éq}' - V_{éq(1)}$$

Ainsi, la concentration du second acide est :

$$C_{AH(2)} = \frac{C_B \times (V_{éq}' - V_{éq(1)})}{V}$$

Il est à noter que si les deux acides sont initialement présents à la même concentration, alors :

$$V_{éq}' = 2V_{éq(1)}$$

La précipitation est donc observée si : $([M^+] \times K_e) / [H^+] \geq K_S$

$$\text{d'où : } [H^+] \leq ([M^+] \times K_e) / K_S$$

$$\text{soit : } pH \geq pK_e - pK_S - \log[M^+]$$

Exemple

Déterminons le pH de début de précipitation de l'hydroxyde d'argent $Ag(OH)_s$ pour une solution contenant Ag^+ à une concentration de 10^{-2} mol · L^{-1}, sachant que $pK_s(Ag(OH)_{(s)}) = 7{,}6$.

L'équilibre précipitation/dissolution de $Ag(OH)_s$ est le suivant :

$$Ag(OH)_s \rightleftarrows Ag^+ + OH^- \text{ donc } K_S = \frac{[Ag^+]_{éq} \times [OH^-]_{éq}}{(C^0)^2}$$

Le pH de début de précipitation est par conséquent : $pH \geq pK_e - pK_S - \log[Ag^+]$

Application numérique : pH = 14 – 7,6 – (–2) = 8,4.

Il y aura donc précipitation pour pH ≥ 8,4.

Cas général d'un hydroxyde de type $M_a(OH)_{b(s)}$

En faisant un raisonnement similaire, on montre que le pH de début de précipitation est :

$$pH = pK_e - \frac{pK_s}{b} - \frac{a}{b}\log[M^{z+}]$$

3. Effet de la température

La loi de Van't Hoff, permettant de relier la variation de la constante d'un équilibre à la température est présentée dans la fiche 115.

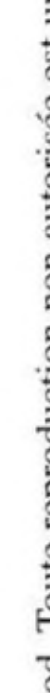
Fiche 115

Dans le cas de l'équilibre de solubilité :

$$\frac{d(\ln K_S)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad (1)$$

La relation de Van't Hoff montre que l'évolution de K_s avec la température est différente selon que la dissolution est endothermique ou exothermique :

- Cas d'une **dissolution endothermique** : $\Delta_r H^0 > 0$, alors, $\frac{d(\ln K_S)}{dT} > 0$: K_S augmente avec la température et la solubilité également. Dans ce cas, une augmentation de température favorise la dissolution du sel.
- Cas d'une **dissolution exothermique** : $\Delta_r H^0 < 0$ alors $\frac{d(\ln K_S)}{dT} < 0$: K_S diminue donc avec la température et la solubilité également. Dans ce cas, une augmentation de température diminue la solubilisation du sel.





Les équilibres de complexation

La plupart des ions métalliques, comme les ions Fe^{2+} ou Pb^{2+}, forment avec certains anions des édifices moléculaires solubles dans l'eau, appelés complexes. La formation de ces complexes peut aider à la solubilisation de certains sels très insolubles.

1. Généralités sur la complexation des ions métalliques

La formation d'un complexe correspond à la formation d'un édifice moléculaire entre un ion métallique, noté M^{n+}, accepteur de doublet électronique et un (ou plusieurs) « ligand », donneur d'un ou plusieurs doublets électroniques, noté L.

La forme générale de l'équilibre de complexation général s'écrit (pour un ligand L neutre) :

$$M^{n+} + pL \rightleftarrows ML_p^{n+}$$

- Le sens direct correspond à la formation du complexe.
- Le sens indirect correspond à la dissociation du complexe.
- L'équilibre de complexation correspond à un échange de particule (le ligand L), de façon analogue aux équilibres acide-base (où la particule échangée est le proton). Dans cet équilibre, l'ion M^{n+} constitue l'accepteur de ligand, et le complexe ML_p, le donneur de ligand.

Les ligands sont le plus souvent des anions ou des molécules neutres.

- Exemples de ligands anioniques : OH^-, ions halogénures (F^-, Cl^-, I^-, Br^-), CN^-...
- Exemples de ligands neutres : NH_3, H_2O...

Les complexes peuvent posséder une charge positive, négative ou nulle, selon la charge de l'ion central et du ligand, et du nombre de ligands mis en jeu.

Un ligand L possédant un doublet non liant sera dit **monodendate**, deux doublets **bidendates**, etc.

Nous discutons ici seulement des complexes mononucléaires de type ML_p^{n+}, dans lesquels un seul atome métallique central est présent.

Les liaisons formées entre l'ion métallique et le ou les ligands sont des liaisons covalentes, dans lesquelles les électrons sont fournis par le ligand sous forme d'un ou plusieurs doublets électroniques. Le nombre de ligands mis en jeu dans un complexe dépend du nombre de coordination de l'ion central et du nombre de liaison que peut former un ligand.

L'eau possède deux doublets électroniques et constitue un ligand potentiel. En milieu aqueux, les cations métalliques sont complexés par l'eau, formant des complexes de type $M(H_2O)_p^{n+}$, généralement écrit sous la forme simplifiée $M^{n+}_{(aq)}$ ou plus simplement M^{n+}.

2. Complexation des ions métalliques : constantes successives et globales de formation des complexes

Définissons les constantes de formation successives, notées K_i, i représentant le nombre de ligands impliqués dans le complexe. En notant M^{n+} le cation métallique et L le ligand, si un seul ligand peut complexer le cation, l'équilibre de complexation s'écrit : $M^{n+} + L \rightleftarrows ML^{n+}$

La constante d'équilibre correspondant à cet équilibre de formation du complexe s'écrit :

$$K_1 = \frac{[ML^{n+}]_{éq} \times C^0}{[M^{n+}]_{éq} \times [L]_{éq}}$$

Si plusieurs ligands peuvent se lier au cation métallique, plusieurs complexes peuvent se former successivement, selon :

$$M^{n+} + L \rightleftarrows ML^{n+} \quad (1)$$

$$ML^{n+} + L \rightleftarrows ML_2^{n+} \quad (2)$$

etc.

$$ML_{i-1}^{n+} + L \rightleftarrows ML_i^{n+} \quad (i)$$

À chaque étape correspond une constante d'équilibre, appelée **constante de formation successive** et notée K_i, où i représente le nombre de ligands dans le complexe formé. Ainsi :

Pour l'équilibre (2), la constante de formation est : $K_2 = \dfrac{[ML_2^{n+}]_{éq} \times C^0}{[ML^{n+}]_{éq} \times [L]_{éq}}$

De façon générale, pour l'équilibre (i), la constante de formation successive s'écrit :

$$K_i = \frac{[ML_i^{n+}]_{éq} \times C^0}{[ML_{i-1}^{n+}]_{éq} \times [L]_{éq}}$$

On utilise aussi, le pK_i défini comme : $pK_i = -\log K_i$

On définit également les **constantes de formation globales** des complexes, notées β_i, correspondant à l'addition de plusieurs équilibres successifs, selon :

$M^{n+} + L \rightleftarrows ML^{n+}$	Constante de formation globale : $\beta_1 = K_1 = \dfrac{[ML^{n+}]_{éq} \times C^0}{[M^{n+}]_{éq} \times [L]_{éq}}$
$M^{n+} + 2L \rightleftarrows ML_2^{n+}$	Constante d'équilibre : $\beta_2 = K_1 \times K_2 = \dfrac{[ML_2^{n+}]_{éq} \times C^0}{[M^{n+}]_{éq} \times [L]_{éq}^2}$
etc.	
$M^{n+} + iL \rightleftarrows ML_i^{n+}$	Constante d'équilibre : $\beta_i = K_1 \times K_2 \times ... \times K_i = \dfrac{[ML_i^{n+}]_{éq} \times C^0}{[M^{n+}]_{éq} \times [L]_{éq}^i}$

Les constantes de formation globales β_i sont aussi appelées **constantes de stabilité** des complexes. **Plus la constante de formation globale β d'un complexe est élevée, plus le complexe formé est stable.**

On définit aussi les constantes de dissociation successives des complexes, correspondant à la dissociation des complexes, alors :

$ML^{n+} \rightleftarrows M^{n+} + L$	Constante de dissociation : $K_{d1} = \dfrac{1}{K_1} = \dfrac{[M^{n+}][L]}{[ML^{n+}]}$
$ML_2^{n+} \rightleftarrows ML^{n+} + L$	Constante de dissociation : $K_{d2} = \dfrac{1}{K_2} = \dfrac{[ML^{n+}][L]}{[ML_2^{n+}]}$
etc.	

On note une similitude avec les réactions acido-basiques, dans le cas où l'on écrit la réaction de dissociation des complexes.



La complexation : prédominance et effet de l'acidité

1. Les diagrammes de prédominance


Fiche 132

De façon similaire aux diagrammes de prédominance utilisés pour les équilibres acido-basiques en fonction du pH, il peut être utile de tracer un diagramme de prédominance des différents complexes en fonction de la concentration en ligand, en définissant une échelle pL :

$$pL = -\log a_L$$

Soit, en assimilant activité et concentration $pL = -\log[L]/C^0$.

- Plus la valeur de pL est grande, plus la concentration en ligand est faible.
- Inversement, plus la valeur de pL est faible, plus la concentration en ligand est élevée.

Les échelles de pL permettent de donner la forme du complexe prédominant pour une concentration donnée en ligand

Cas d'un complexe simple de type ML

L'équilibre de dissociation du complexe s'écrit : $ML^{n+} \rightleftarrows M^{n+} + L$

À cet équilibre correspond la constante de dissociation K_d :

$$K_d = \frac{[M^{n+}]_{éq} \times [L]_{éq}}{[ML^{n+}]_{éq} \times C^0}$$

Soit, en échelle logarithmique :

$$pL = pK_d + \log\frac{[M^{n+}]_{éq}}{[ML^{n+}]_{éq}} \qquad (1)$$

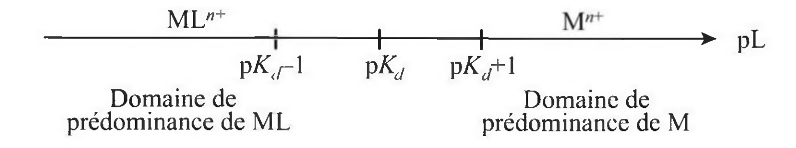

Fiche 132

Cette relation est similaire à celle du pH en fonction du pK_a, dans le cas de couples acide/base (couples donneur/accepteur de proton).

Elle permet de définir les domaines de prédominance de M^{n+} et de ML^{n+} en fonction de pL :

- On considère que le complexe ML^{n+} prédomine sur la forme libre M si le rapport $[ML^{n+}]/[M^{n+}] > 10$, soit $\log([M^{n+}]/[ML^{n+}]) < -1$. En substituant cela dans la relation (1), on obtient : $pL < pK_d - 1$.
- De même, la forme libre M^{n+} prédomine sur le complexe ML^{n+} si $[M^{n+}]/[ML^{n+}] > 10$, soit $\log([M]/[ML]) > 1$, ce qui correspond à : $pL > pK_d + 1$
- Lorsque $[M^{n+}] = [ML^{n+}]$, alors : $pL = pK_d$

Cela permet de tracer une échelle de prédominance en fonction de pL :



Ces échelles permettent d'indiquer pour une concentration en ligand donnée, la forme majoritaire présente dans le milieu.

Cas des complexes successifs de type ML_i

$$ML_i^{n+} \rightleftarrows ML_{i-1}^{n+} + L$$

On utilise les valeurs des constantes de dissociation successives (ou l'inverse des constantes de formation successives) pour établir le diagramme de prédominance en fonction de pL. On considère le cas général pour lequel $pK_{d1} > pK_{d2} > pK_{d3} \ldots > pK_{di}$.

Pour l'équilibre $ML_i^{n+} \rightleftarrows ML_{i-1}^{n+} + L$, la constante de dissociation est :

$$K_{dn} = \frac{[ML_{i-1}^{n+}]_{éq} \times [L]_{éq}}{[ML_i^{n+}]_{éq} \times C^0} \quad \text{soit} \quad pL = pK_{dn} + \log \frac{[ML_{i-1}^{n+}]_{éq}}{[ML_i^{n+}]_{éq}}$$

De façon similaire à précédemment :

- ML_i^{n+} prédomine sur $ML_{i-1}{}_i^{n+}$ pour $pL < pK_{di} - 1$.
- ML_{i-1}^{n+} prédomine sur ML_i^{n+} pour $pL > pK_{di} + 1$.
- $[ML_i] = [ML_{i-1}]$ pour $pL = pK_{di}$.

Le diagramme de prédominance est alors :

ML_i^{n+}	pK_{di}	ML_{i-1}^{n+}	…..	ML_3^{n+}	pK_{d3}	ML_2^{n+}	pK_{d2}	ML^{n+}	pK_{d1}	M^{n+}	→ pL

2. L'influence du pH sur la complexation

Certains ligands ont des propriétés acido-basiques ; en effet, les ligands possèdent au moins un doublet électronique et constituent donc des bases capables d'accepter un ou plusieurs protons.

Fiche 128

Cette propriété entraîne une compétition entre la complexation et l'acidité : l'acidité de la solution a une influence sur la stabilité des complexes.

La prévision qualitative de l'influence du pH sur l'équilibre de complexation se fait en utilisant la loi de Le Châtelier.

Exemple

Voyons comment l'équilibre de complexation de Ag^+ par NH_3 se déplace lors de l'ajout d'acide à la solution. L'équilibre de complexation entre Ag^+ et NH_3 s'écrit :

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows Ag(NH_3)_2^+ \quad (1)$$

L'ajout d'acide fort dans la solution entraîne une diminution de la quantité d'ammoniaque NH_3 libre en solution, en effet :

$$NH_3 + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$$

Si la quantité de NH_3 libre diminue, d'après le principe de Le Châtelier, l'équilibre (1) se déplace pour s'opposer à cette diminution de NH_3 libre en évoluant dans le sens indirect, correspondant à la dissociation du complexe. Ainsi, la diminution du pH de la solution entraîne une diminution de la stabilité du complexe.



L'effet d'ion commun et de la complexation sur la précipitation

Bien que certains sels soient très peu solubles dans l'eau pure, il est possible de favoriser leur solubilisation ou au contraire leur précipitation par l'ajout de réactifs judicieusement choisis.

1. L'effet d'ion commun

Prenons le cas de l'équilibre de solubilité d'un sel ionique simple de type MX :

$$MX_{(s)} \rightleftarrows M^+ + X^-$$



Fiche 115

Voyons l'effet de la présence en solution d'un autre composé contenant l'ion M^+ ou l'ion X^- sur la solubilité du sel MX. D'après la loi de Le Châtelier, l'ajout d'anion commun X^- ou de cation commun M^+ à une solution saturée de MX va entraîner un déplacement de l'équilibre de solubilité dans le sens indirect, c'est-à-dire dans le sens de la précipitation du sel MX : c'est l'**effet d'ion commun**. La solubilité de MX dans cette solution va s'en trouver diminuée.

Exemple

La solubilité du chlorure d'argent AgCl est plus faible dans HCl que dans l'eau pure du fait de la présence d'un excès d'ions Cl^-.

La solubilité du sel MX en présence un composé ayant un ion commun (cation ou anion) avec le sel étudié est donc plus faible que la solubilité en absence d'ion commun. On la note *s'*. Il est possible de calculer cette nouvelle solubilité en fonction de la concentration *C* en composé ayant un ion commun avec le sel.

Tableau d'avancement

	$MX_{(s)}$	$\rightleftarrows$	M^+	+	X^-
$t_{équilibre}$	-		s'		s' + C

À l'équilibre $[M^+]_{éq} = s'$ et $[X^-]_{éq} = s' + C$. Or :

$$K_S = \frac{[M^+]_{éq} \times [X^-]_{éq}}{(C^0)^2}$$

$$\text{donc } K_S = \frac{s' \times (C + s')}{(C^0)^2}$$

D'après le principe de Le Châtelier, la valeur de *s'* est plus petite que celle de la solubilité dans l'eau pure *s*, dont la valeur est déjà faible dans l'eau. On peut donc faire une approximation en considérant que la solubilité *s'* sera négligeable devant *C*, ce qu'on vérifie a posteriori après avoir effectué le calcul :

Approximation : $s' << C$ donc $(C + s') \approx C$. Ainsi :

$$K_S = \frac{s' \times C}{(C^0)^2}$$

$$\text{D'où } s' = \frac{K_S \times (C^0)^2}{C}$$

Cette relation montre que plus la concentration C en composé ayant un ion commun est grande, plus la solubilité est faible.

2. Effet du pH sur la précipitation

Si l'anion du sel MX présente un caractère acido-basique, comme c'est le cas de l'anion carbonate CO_3^{2-} ou phosphate PO_4^{3-}, alors le pH influence la solubilité du sel. En effet, lorsque le pH de la solution est tel que la forme anionique X^- n'est pas prédominante, la concentration en ligand X^- libre s'en trouve diminuée. D'après le principe de le Châtelier, cela a pour effet de déplacer l'équilibre de solubilité dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la solubilisation du sel. La solubilité du sel sera donc plus grande à des pH plus faibles. Il est donc dans ce cas possible de solubiliser certains sels en diminuant le pH de la solution.


Fiche 115

3. Effet de la complexation

La complexation peut être mise à profit pour solubiliser certains précipités, par déplacement d'équilibre, en ajoutant à une solution contenant un précipité d'un cation métallique un ligand capable de complexer ce cation. Par exemple, si on ajoute du thiocyanate à une solution contenant un précipité de AgCl :

$$AgCl_{(s)} \rightleftarrows Ag^+ + Cl^- \qquad (1)$$

Produit de solubilité : $K_S = \dfrac{[Ag^+]_{éq} \times [Cl^-]_{éq}}{(C^0)^2}$

Le thiocyanate peut complexer Ag^+ selon :

$$Ag^+ + 3\,SCN^- \rightleftarrows Ag(SCN)_3^{\,2-} \qquad (2)$$

Constante de formation : $\beta_3 = \dfrac{[Ag(SCN)_3^{\,2-}](C^0)^3}{[Ag^+][SCN^-]^3} = 10^{10,1}$

La constante de formation globale du complexe est grande : l'équilibre de complexation est fortement déplacé vers la droite. La complexation de Ag^+ par SCN^- entraîne une diminution de la concentration en Ag^+ libre, ce qui a pour effet, d'après le principe de modération, de déplacer l'équilibre de précipitation vers la droite (dans le sens de la dissolution du précipité). La complexation permet donc d'augmenter la solubilité de AgCl.

Un autre exemple concerne, l'iode I_2, utile pour les dosages redox par exemple. L'iode a une très faible solubilité dans l'eau pure. Pour préparer des solutions d'iode dans l'eau, sa solubilisation est réalisée par complexation avec l'iodure I^- avec lequel l'iode forme un complexe stable : $I_2 + I^- \rightleftarrows I_3^-$. Grâce à cette complexation, il est possible de solubiliser des quantités importantes d'iode.

La dissolution d'un précipité sera d'autant favorisée que la constante de formation du complexe sera grande. Dans le cas des précipités très insolubles (produit de solubilité très élevé), il faut parfois jouer sur plusieurs paramètres pour parvenir à dissoudre le précipité.



Les équilibres de solubilité des gaz

La notion de solubilité s'applique non seulement aux solides, mais aussi aux gaz et aux liquides. Certains gaz, tels que l'oxygène ou le dioxyde de carbone par exemple, présentent une solubilité (faible) dans l'eau.

1. Équilibre liquide/gaz

Lorsqu'on s'intéresse à la solubilité d'un gaz i dans l'eau, on s'intéresse à l'équilibre :

$$\mathrm{i}_{\text{gaz}} \rightleftarrows \mathrm{i}_{\text{dissous}} \qquad (1)$$

Cet équilibre est caractérisé par la constante d'équilibre :



Fiche 114

$$K = \frac{[\mathrm{i}]/C^\circ}{P_i/P^\circ} = \frac{s_{\text{gaz i}} \times P^0}{P_\mathrm{i} \times C^0}$$

La solubilité du gaz i, s_{gazi}, est représentée par sa concentration molaire en solution, et est notée [i].

Exemple

Lorsqu'on acidifie une solution concentrée de carbonate de sodium concentrée, on observe à pH suffisamment faible (pH < 5), l'apparition de bulles de CO_2 dans la solution car on atteint la saturation de la solution en CO_2.

La solubilité des gaz dans l'eau est généralement assez faible, et, dans ce cas, la loi de Henry permet de relier la pression partielle du gaz P_i à sa concentration. Cette loi a la forme suivante :

Loi de Henry $P_\mathrm{i} = \dfrac{K_H \times [\mathrm{i}] \times P^0}{C^0}$

où K_H est la **constante de Henry**. Donc en simplifiant l'écriture :



Fiche 114

$$K_H = \frac{P_\mathrm{i}}{[\mathrm{i}]} \text{ soit } [\mathrm{i}] = \frac{P_\mathrm{i}}{K_H}$$

D'après cette relation, la solubilité d'un gaz est proportionnelle à sa pression partielle en phase gazeuse. La proportion de gaz dissous est donc d'autant plus grande que la pression partielle du gaz est élevée. De plus, un gaz est d'autant plus soluble que sa constante de Henry est faible.

La constante de Henry résulte de l'application de la loi d'action des masses pour l'équilibre suivant :

$$i_{dissous} \rightleftarrows i_{gaz}$$

La constante de Henry K_H est égale à l'inverse de la constante d'équilibre K de l'équilibre (1).

Des tables donnent les constantes de Henry pour divers gaz.

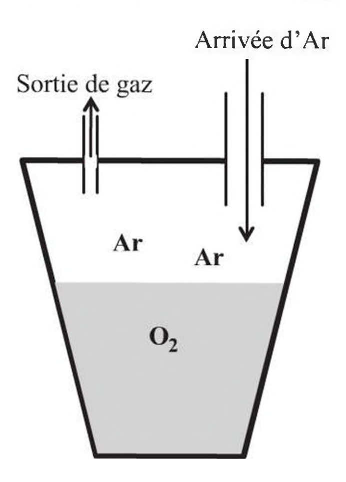


La loi de Henry permet par exemple d'expliquer la formation de bulles de gaz lorsqu'on ouvre une bouteille d'eau pétillante. Dans la bouteille fermée, le gaz est sous forte pression : sa pression partielle est élevée et sa solubilité également. Lorsque la bouteille est ouverte, la pression du gaz chute brutalement, entraînant une diminution de la solubilité du gaz et donc la formation de bulles.

2. Déplacement de l'équilibre de solubilité d'un gaz

Certaines manipulations nécessitent d'éliminer des gaz dissous en solution aqueuse, tels que le dioxygène par exemple.

Pour y parvenir, il faut déplacer l'équilibre de solubilité (1) vers la gauche. Pour cela, il faut parvenir à diminuer la pression partielle en O_2. Pour désoxygéner une solution, on amène un gaz inerte tel que l'argon ou l'azote au-dessus de la solution. Le remplacement de l'air au-dessus de la solution par le gaz inerte provoque la diminution de la pression partielle en dioxygène. Pour compenser la diminution de la pression partielle du gaz, le système évolue par un déplacement de l'équilibre de solubilité vers la gauche. Cela permet d'éliminer quasiment totalement le dioxygène dissous de la solution.





Acides et bases durs et mous : théorie HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*)

Cette théorie qui apporte un regard original sur la théorie classique des acides et bases, est en grande partie associée au nom de Ralph G. Pearson et collaborateurs, rassemblés dans un ouvrage devenu classique : *Hard and Soft Acids and Bases*, Dowden, Hutchinson & Ross, Inc. paru en 1973. La théorie HSAB est d'un usage très courant, généralement pour des discussions qualitatives. Nous en exposons seulement les grandes lignes.

Il s'agit de caractériser la manière dont un atome et plus généralement une fonction (alcool, amine, etc.) se comporte face à un partenaire. Nous pouvons définir dans cette perspective deux grandes classes de composés :

- **Acides et bases durs.** Ils sont associés à un ion ou un groupe fonctionnel possédant une charge entière ou partielle localisée. Ils sont de petite taille, peu polarisables. Les ions métalliques durs ont généralement un degré d'oxydation élevé. En termes d'Orbitales Moléculaires, les acides durs ont une OM vide (BV, basse vacante) de haute énergie, éloignée des niveaux non liants. Les bases molles ont une OM occupée (haute occupée, HO) basse haute énergie, éloignée de celle des niveaux non liants.
- **Acides et bases mous.** À l'opposé des précédents, ils possèdent une charge peu localisée (espèces résonantes, délocalisée). Les atomes ou groupes fonctionnels mous sont polarisables (la charge n'est pas concentrée et se déforme aisément), ils sont de grande taille comparés aux composés durs. En termes d'OM, les acides durs ont une BV de basse énergie, située à proximité des niveaux non liants, les bases molles ont une HO située à une énergie plus haute que celle des bases dures, proche des niveaux non liants.

Une règle générale

Il est possible de justifier le fait suivant : les associations entre acides et bases de même espèce sont plus stables que les associations croisées. On peut le retenir sous une forme mnémotechnique :

Dur/Dur et Mou/Mou > Dur/Mou

Exemples

L'acide le plus dur est H^+. Les ions alcalins et alcalino-terreux sont durs : Li^+, Na^+, K^+, Mg2$^+$. Les ions très oxydés comme Ti^{4+}, Cr^{3+}, Cr^{6+} ainsi que les acides de Lewis BX_3 (X = Cl, F), $AlCl_3$ sont durs.

La base la plus dure est OH^-. Les ions F^-, Cl^-, CH_3COO^-, sont également durs, comme la molécule neutre NH_3.

Parmi les acides mous citons les ions Pd^{2+}, Pt^{2+}, Hg^{2+}, CH_3Hg^+. BH_3 est également un acide de Lewis mou.

Les bases molles comportent des anions tels que H^-, SCN^-, I^-, ou des molécules comme les phosphines PR_3.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

7.1 Une réaction chimique pour laquelle la variation d'enthalpie est négative est toujours spontanée :

- ❑ **a.** vrai
- ❑ **b.** faux

7.2 Une réaction chimique se produit dans le sens direct si :

- ❑ **a.** le quotient réactionnel vaut 0
- ❑ **b.** le quotient réactionnel est inférieur à la constante d'équilibre
- ❑ **c.** le quotient réactionnel est supérieur à la constante d'équilibre

7.3 Une base de Brönsted est susceptible de céder un ou plusieurs protons :

- ❑ **a.** vrai
- ❑ **b.** faux

7.4 La force d'un acide diminue lorsque le pK_a de son couple diminue :

- ❑ **a.** vrai
- ❑ **b.** faux
- ❑ **c.** cela dépend du type d'acide

7.5 On ajoute à 1 L d'eau 0,5 g de KCl. Cette solution est :

- ❑ **a.** acide
- ❑ **b.** basique
- ❑ **c.** neutre

7.6 Une réaction chimique redox correspond à :

- ❑ **a.** une réaction d'échange de ligands
- ❑ **b.** une réaction d'échange d'électrons

7.7 Une réaction redox spontanée se produit entre Fe^{3+} et $Zn_{(S)}$.
(Données : $E^0(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0,77$ V et $E^0(Zn^{2+}/Zn_{(S)}) = -0,76$ V)

- ❑ **a.** vrai
- ❑ **b.** faux
- ❑ **c.** cela dépend du pH de la solution

7.8 Le couple H_3O^+/H_2O constitue un couple redox :

- ❑ **a.** vrai
- ❑ **b.** faux
- ❑ **c.** cela dépend du pH de la solution

7.9 Si la dissolution d'un sel peu soluble est endothermique, alors sa solubilité :

- ❑ **a.** diminue avec la température
- ❑ **b.** augmente avec la température
- ❑ **c.** reste inchangée

Réponses

7.1 **b**.

7.2 **b**.

7.3 **b**. Par définition, une base de Bronsted est susceptible d'accepter un ou plusieurs protons.

7.4 **b**. La force d'un acide augmente lorsque le pKa de son couple diminue.

7.5 **c**. La dissolution de KCl dans l'eau donne des ions K^+ et Cl^- qui sont des ions indifférents ou spectateurs d'un point de vue acido-basique ; ils ne réagissent pas avec l'eau. L'introduction de KCl dans l'eau ne modifie donc pas le pH de la solution. La solution a un pH de 7, elle est neutre.

7.6 **b**. En effet, une réaction chimique redox correspond à un échange d'électrons entre un donneur d'électrons (réducteur) et un accepteur d'électrons (oxydant).

7.7 **a**. D'après les potentiels standard des couples, l'oxydant le plus fort est Fe^{3+} et le réducteur le plus fort est $Zn_{(S)}$. Une réaction redox spontanée est donc envisageable.

7.8 **b**. Ce couple est un couple acide/base

7.9 **b.** Revoir la loi de Van't Hoff.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 491)

7.1 On considère l'équilibre suivant en phase gazeuse :

$PCl_5(g) \rightleftarrows PCl_3(g) + Cl_2(g)$

a) Donner l'expression de la constante d'équilibre.

b) Comment évolue le système si la pression totale est diminuée ?

c) La constante d'équilibre vaut 0,273 à 200 °C, calculer l'enthalpie libre standard de réaction à cette température.

d) Sachant que l'enthalpie standard de cette réaction est de 92,2 kJ · mol^{-1} et que la constante d'équilibre vaut 0,273 à 200 °C, quelle serait la valeur de K à 227 °C, en considérant que l'enthalpie standard reste constante ? Commenter la valeur obtenue.

7.2 Calculer le pH des solutions suivantes en utilisant les relations approchées adéquates. Les hypothèses de calcul devront être vérifiées.

(a) KOH 10^{-1} mol · L^{-1} (b) HCl 10^{-2} mol · L^{-1} (c) HF 10^{-1} mol · L^{-1} (d) CH_3COONa 10^{-1} mol · L^{-1}

Données : pK_a(HF/ F^-) = 3,2 ; pK_a(CH_3COOH/ CH_3COO^-) = 4,7

7.3 On considère une solution de NH_4Cl.

a) La concentration en NH_4Cl est 0,15 mol · L^{-1}. Calculer le taux de déprotonation de l'acide et le pH de la solution.

b) On ajoute à un volume de la solution précédente le même volume de soude à une concentration de 0,05 mol · L^{-1}. Que se passe-t-il ? Combien vaut alors le pH de la solution ?

Données : pK_a(NH_4^+/ NH_3) = 9,2

7.4 On considère une solution d'hydrogénocarbonate de sodium $NaHCO_3$ 0,1 mol · L^{-1}.

a) Tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH.

b) Déterminer le pH d'une solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 0,1 mol · L^{-1}.

c) Déterminer le pH d'un mélange carbonate de sodium Na_2CO_3 0,1 M et de $NaHCO_3$ 0,05 mol · L^{-1}

Données : pK_{a2}(H_2CO_3/ HCO_3^-) = 6,4 ; pK_{a1}(HCO_3^-/ CO_3^{2-}) = 10,3

7.5 On prépare une solution aqueuse de NaOOCH à 0,1 mol · L^{-1} (à 25 °C).

Indiquer quelles sont les espèces présentes en solution, en précisant lesquelles sont prédominantes.

La solution obtenue est-elle acide, neutre ou basique ? Calculer le pH de la solution.

On mélange un volume de la solution de NaOOCH avec le même volume de HCl 0,2 mol · L^{-1}. Calculer le pH de la solution obtenue, tout en indiquant la réaction qui se produit.

Données : pK_a (HCOOH/$HCOO^-$) = 3,8 à 25 °C

7.6 On souhaite préparer une solution tampon de pH = 7,0. Pour cela, on dispose au laboratoire des solutions suivantes :

– Solution de $NaHPO_4$ à 0,1 mol · L^{-1}
– Solution de CH_3COOH à 0,1 mol · L^{-1}
– Solution de HCl concentrée
– Solution de NaOH concentrée

Donner les propriétés d'une solution tampon.

Quelle(s) solution(s) pouvez-vous choisir pour préparer cette solution tampon ? Indiquer le protocole utilisé.

Données : pK_a(CH_3COOH/ CH_3COO^-) = 4,8 ; pK_a (HPO_4^{2-}/ PO_4^{3-}) = 12,0 ;
pK_a ($H_2PO_4^-$/ HPO_4^{2-}) = 7,2 ; pK_a (H_3PO_4/ $H_2PO_4^-$) = 2,2

7.7 Donner le degré d'oxydation de chaque élément dans les espèces suivantes : O_2, H_2O, H_2O_2, H_3O^+, OH^-, N_2H_4, $Cr_2O_7^{2-}$, IO_3^-, NO

7.8 On s'intéresse à la réaction entre I_2 et $S_2O_3^{2-}$.

Écrire la réaction chimique qui se produit, sachant que les couples redox mis en jeu sont I_2 / I^- et $S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$.

Sachant que la constante d'équilibre de la réaction vaut 3,92 10^{15} à 25 °C, en déduire la valeur du potentiel standard du couple $S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$.

Est-ce qu'une réaction spontanée est envisageable entre $S_4O_6^{2-}$ et Cr^{3+} ? Détailler le raisonnement.

Données : E^0(I_2 / I^-) = 0,54 V/ESH ; E^0 ($Cr_2O_7^{2-}$ / Cr^{3+}) = 1,33 V/ESH

7.9 On prépare une pile avec les demi-cellules suivantes à 25 °C :

– Lame d'argent immergée dans une solution de $AgNO_3$ 0,1 mol · L^{-1}
– Lame de cuivre immergée dans une de solution de $Cu(NO_3)_2$ à 0,2 mol · L^{-1}

Donner l'équation bilan de la pile.

Faire un schéma de la pile en indiquant la polarité de chaque électrode, le sens de circulation des électrons et celui du courant.

Calculer la f.e.m. initiale de la pile, qui serait mesurée expérimentalement par un voltmètre.

Que se passe-t-il lorsque la pile débite ?

Données : E^0 (Ag^+/Ag(s)) = 0,8 V/ESH ; E^0(Cu^{2+}/Cu(s)) = 0,34 V/ESH

7.10 On s'intéresse à la solubilité du nitrate de baryum.

Sachant que la solubilité du nitrate de baryum vaut 0,34 mol · L^{-1} à 20 °C, que vaut le produit de solubilité de $Ba(NO_3)_2$ à cette température ?

La solubilité du nitrate de baryum $Ba(NO_3)_2$ augmente avec la température. Est-ce que la dissolution du nitrate de baryum dans l'eau entraîne un échauffement ou un refroidissement de la solution ?

7.11 Une solution de AgCl est saturée.

Écrire l'équilibre de solubilité de ce sel et donner l'expression de la constante de solubilité du sel en fonction des concentrations des ions.

Définir la solubilité *s* de ce sel et la calculer en g · L^{-1}.

On rajoute à 5 cm^3 de la solution saturée de AgCl 5 cm^3 de KCl d'une concentration 0,1 mol · L^{-1}.

Expliquer qualitativement ce qui est observé suite à l'ajout de KCl.

Calculer alors les concentrations en Ag^+ et Cl^- à l'équilibre

Données : K_s(AgCl) = 9,80 ; *M*(AgCl)=143,35 g · mol^{-1} ; KCl : sel très soluble



Chapitre 8
La cinétique chimique

Objectifs

Dans ce chapitre nous donnons dans un premier temps les principes de bases de la cinétique chimique, en décrivant les lois simples qui en dérivent puis en caractérisant la vitesse d'une réaction chimique et la notion d'énergie d'activation associée (fiches 151 à 154).

Nous étudions ensuite quelques réactions typiques du premier et du deuxième ordre (fiches 155 à 158) et montrons comment déduire la constante de vitesse et l'énergie d'activation à partir de constructions graphiques simples. L'étude des réactions successives (fiche 155) permet de préciser la notion d'étape lente d'une suite de processus enchaînés.

Enfin, nous abordons le principe de catalyse (fiches 159 à 164) en commençant par les aspects purement chimiques (catalyses hétérogène et homogène) dont les applications industrielles sont considérables. Nous traitons ensuite de la catalyse enzymatique qui est à la base de l'ensemble des processus vitaux. Nous en donnons quelques exemples pour terminer par l'indispensable équation de Michaelis-Menten qui relie la vitesse de déroulement d'une suite de réactions biologiques aux interactions entre l'enzyme et le substrat.

Les bonus web sur www.chimie-generale.net

- Testez vos connaissances sur ce chapitre avec le quiz en ligne corrigé et commenté !
- Retrouvez un focus supplémentaire sur la naissance de l'équation de Michaelis-Menten.



Les bases de la cinétique chimique

Historiquement, la cinétique chimique est basée sur des mesures de concentrations des réactifs en fonction du temps. Les lois empiriques trouvées ont été ensuite rationalisées en utilisant diverses approches. Si l'appareillage utilisé a beaucoup évolué au fil du temps, les méthodes d'analyse mathématique des réactions élémentaires restent inchangées.

1. Concentration des réactifs

Considérons les molécules A, B, C, contenues dans un volume V entrant dans la réaction : $A + B \rightarrow C$ (1)

Pour que le processus soit possible, il faut que les molécules A et B se « rencontrent ». Cette rencontre est d'autant plus facile que A et B sont en plus grand nombre. Pour mesurer cette propension, nous utilisons la notion de concentration. Elle est définie par le nombre de moles d'une espèce par unité de volume.

Pour la molécule X, la concentration, notée [X], est égale au nombre de moles de X par unité de volume V : $[X] = mol(X)/V$. V est généralement mesuré en litre ($1\ L = 1\ dm^3 = 10^{-3}\ m^3$), d'où les unités usuelles : [X] est exprimé en $mol \cdot L^{-1}$.

2. Vitesse de réaction

Considérons la réaction (1). Il est possible de mesurer la décroissance des concentrations de A et B et l'apparition de C en fonction du temps. D'après la stœchiométrie de la réaction, nous avons :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \quad (2)$$

Le signe – est justifié par le fait que [A] et [B] décroissent tandis que [C] croît.
Si nous augmentons les concentrations [A] et [B], la probabilité de rencontre de ces molécules croît selon une loi qui reste à déterminer. Expérimentalement, il est également possible de mesurer la consommation des réactifs en fonction des concentrations et d'écrire une équation du type :

$$v(\text{exp.}) = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \quad (3)$$

où k est la constante de vitesse et α, β, des exposants déterminés par l'expérience.
Nous disposons des deux équations (2) et (3) pour caractériser la vitesse de réaction en fonction des concentrations des réactifs et il est possible d'écrire l'égalité suivante :

$$v(\text{exp.}) = -\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta} \quad (4)$$

Par définition, l'ordre de réaction est une donnée expérimentale qui est égale à la somme des exposants du second membre de (4) :

Ordre global de réaction = $\alpha + \beta$

L'ordre partiel en A est α et l'ordre partiel en B est β.

Dans une réaction stœchiométrique $aA + bB + cC \rightarrow$ Produits, une première approche de la constante de vitesse consiste à écrire : $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$. L'ordre est alors égal à la somme $a + b + c$ des coefficients de l'équation. Cette situation n'est pas générale et le plus souvent l'ordre expérimental est différent de la somme des coefficients

stœchiométriques. L'ordre expérimental d'une réaction peut être entier, mais ce n'est pas toujours le cas. Il est le plus souvent déterminé expérimentalement et est utilisé pour simuler numériquement la vitesse d'une réaction complexe.

3. Le rôle de la stœchiométrie

Considérons l'équation stœchiométrique A + 2B → C.

Quand une mole de A est consommée dans un temps donné, deux moles de B le sont. Les variations instantanées sont dans le même rapport et nous avons :

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{2}\frac{d[B]}{dt}$$

Cette considération se généralise au cas de l'équation stœchiométrique :

$$aA + bB + cC \rightarrow eE + \ldots$$

Nous avons l'ensemble d'égalités :

$$-\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{d[B]}{dt} = -\frac{1}{c}\frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{e}\frac{d[E]}{dt} = \ldots \qquad (5)$$

Avancement de la réaction

Il est possible de relier les égalités de (5) à la notion d'avancement de la réaction, noté ξ (prononcer ksi). La variable ξ mesure la variation des quantités n_i des réactifs consommés au cours de la réaction, selon les relations suivantes :

$$-\frac{dn_A}{a} = -\frac{dn_B}{b} = \frac{dn_E}{e} = d\xi \qquad (6)$$

La variable ξ est comprise entre 0 (état initial) et sa valeur maximum, 1, qui est atteinte dans l'état final.

On définit la vitesse molaire de réaction par :

$$v(\text{molaire}) = d\xi/dt$$

qui s'exprime en mole par unité de temps.

Pour les réactions ayant lieu à volume constant V, ce qui est le cas des réactions en solution, la vitesse spécifique ou vitesse globale volumique est définie par : $v = (1/V)d\xi/dt$ (7)

Par définition de la concentration, nous avons, pour A :

$$-\frac{1}{aV}\frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{a}\frac{d[A]}{dt} = v = \left(\frac{1}{V}\right)\frac{d\xi}{dt} \qquad (8)$$

La vitesse volumique (souvent appelée simplement vitesse de réaction) s'exprime en mole par unité de volume et par unité de temps, soit dans le système SI en $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ mais, le plus souvent, les concentrations sont définies en moles par litre, et v est alors exprimée en $mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$.

Cas des réactions en phase gazeuse

La vitesse est définie par rapport aux pressions partielles des réactifs et des produits. On remplace alors la concentration [A] du réactif par sa pression partielle p_A. Nous obtenons ainsi les relations équivalentes à (8) :

$$v = -\frac{1}{a}\frac{dp_A}{dt} = -\frac{1}{b}\frac{dp_B}{dt} = \text{etc.} \qquad (9)$$

En général, la résolution des équations cinétiques couplées de type (4) et (5) est très difficile : quelques cas simples sont décrits dans les fiches suivantes.



La relation d'Arrhenius

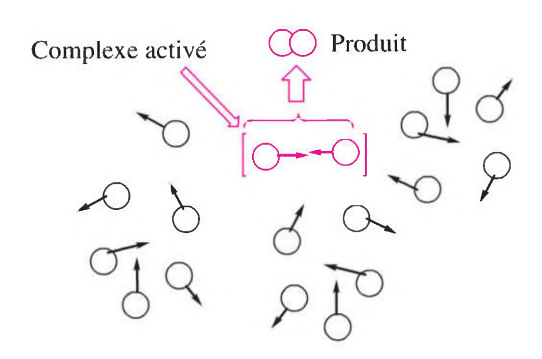
L'équation d'Arrhenius reliant la constante de vitesse d'une réaction aux concentrations selon $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$ a joué un rôle historique considérable. Elle a permis de créer le concept d'**énergie d'activation**, créant ainsi un pont entre l'étude expérimentale des réactions et la théorie cinétique des gaz. Son étude nous permet d'approfondir également la notion d'état de transition.

1. La théorie des collisions

Imaginons des molécules gazeuses identiques, assimilées à des sphères en mouvement. La plupart des chocs qui ont lieu sont inefficaces car les molécules rebondissent. Cependant, si l'énergie cinétique et l'orientation des sphères en mouvement sont adéquates, certains chocs vont permettre la formation d'un **complexe activé** qui va conduire aux produits de la réaction. L'énergie minimale permettant aux molécules de franchir cette étape est appelée **énergie d'activation**. Cette situation est schématisée dans la figure suivante où seules les boules en couleur conduisent à un choc efficace :

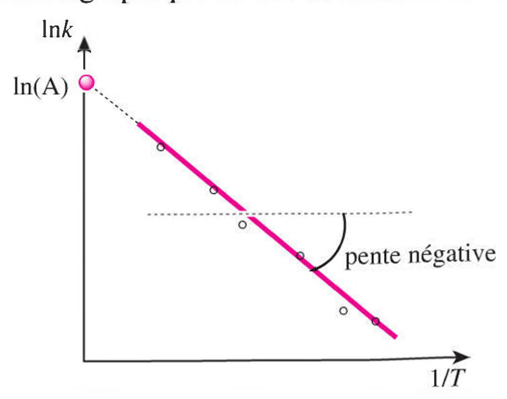


Fiche 97



2. L'énergie d'activation

Svante Arrhenius (1859-1927) étudia de nombreuses réactions en phase gazeuse et détermina expérimentalement les constantes de vitesse en fonction de la température. Il observa que la représentation graphique de $\ln k$ en fonction de $1/T$ est une droite.



La variation observée conduit à proposer une loi du type : $\ln k = -\text{Cste}/T$.

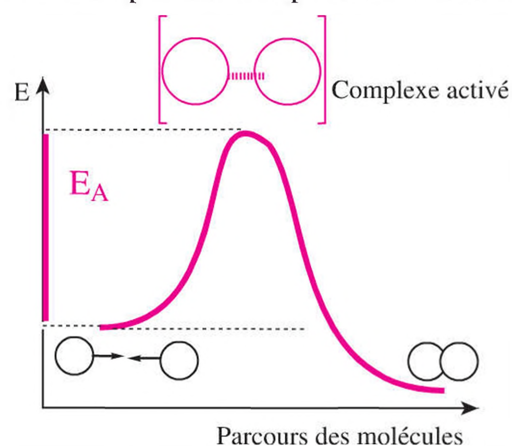
Cette expression peut être écrite sous une forme équivalente dérivée de la théorie des collisions en phase gazeuse selon :

$$k = A \cdot e^{\left(-E_A/_{RT}\right)} \qquad (1)$$

Dans cette expression, E_A est l'**énergie d'activation** du système à la température T. La constante A est déterminée graphiquement par extrapolation, à partir du graphe où nous avons à l'origine : $\ln k = \ln A$.

L'énergie E_A qui intervient dans l'équation (1) est l'énergie interne U égale à la somme de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle.

Du fait que $U = H - PV = H - RT$, il est possible d'assimiler U et l'enthalpie H car RT est faible devant H pour les réactions usuelles. Dans les calculs quantiques, l'énergie cinétique des molécules est négligée et E calculée est alors appelée **énergie potentielle**. Le complexe activé est constitué par les deux partenaires en interaction.



L'énergie d'activation des réactions chimiques usuelles est comprise entre 40 et 200 kJ · mol^{-1}. Le facteur A varie entre 10^6 et 10^{11} avec des valeurs moyennes situées autour de 10^{10} (ordre de grandeur du nombre de collisions par mol · s^{-1}).

3. Calcul de E_a à partir des constantes de vitesse

Si nous avons les valeurs des constantes de vitesse mesurées : k_1 à T_1 et k_2 à T_2, nous pouvons écrire :

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{E_A}{RT_2} - \frac{E_A}{RT_1} = \frac{E_A}{R}\frac{T_1 - T_2}{T_1T_2}$$

Nous en déduisons :

$$E_A = R\frac{T_1T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln\frac{k_1}{k_2}$$

Fiches 153-155

De nombreux compléments sont apportés à la théorie empirique d'Arrhenius dans la fiche 153. La notion de complexe activé est la première étape conduisant au concept d'état de transition, qui joue un rôle central dans l'étude de la réactivité chimique.



L'énergie d'activation

Cette fiche est destinée à nous familiariser avec des notions très couramment employées pour décrire la réactivité chimique. Nous commencerons par préciser les termes généraux, à partir de l'équation d'Eyring établie sur les bases de la thermodynamique statistique.

1 Les données de base

Considérons une réaction chimique que nous écrivons par souci de simplicité :

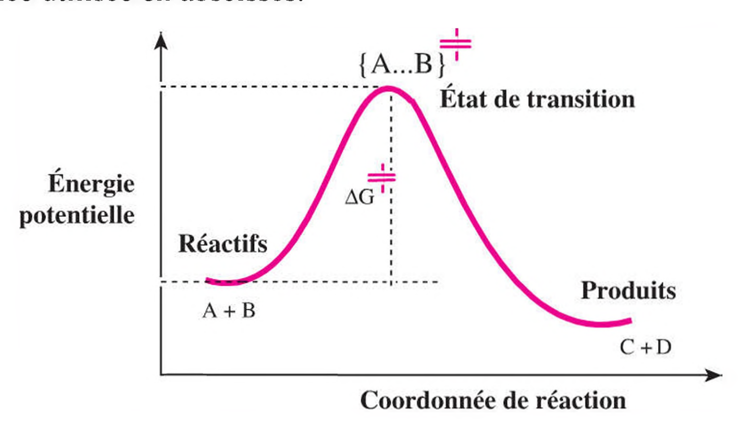
$$A + B \rightarrow C + D$$

La vitesse de la réaction, mesurée à température et pression constantes, peut être mise sous la forme $v = k \cdot [A]^{\alpha} \cdot [B]^{\beta}$. La vitesse v est fonction d'une constante k, appelée **constante de vitesse**, et des concentrations des réactifs, notées [X]. Les concentrations s'expriment le plus souvent en $mol \cdot L^{-1}$ (mole par litre). Nous verrons plus loin comment traiter ce genre d'équation en fonction du temps. Nous allons examiner un formalisme mathématique dû à H. Eyring (1901-1981), plus élaboré que celui de l'équation d'Arrhenius.


Fiche 152

2. La notion de coordonnée de réaction

Elle est avant tout d'un grand usage pratique. Il s'agit d'une manière pratique de suivre l'évolution du système entre les réactifs et les produits. Au cours d'une réaction, de nombreux paramètres géométriques varient, en particulier certaines longueurs et certains angles, ce qui rend le choix d'une véritable coordonnée délicat. En règle générale, on représente l'évolution du système à l'aide d'une figure sans préciser la nature exacte de la coordonnée utilisée en abscisses.



3. La théorie d'Eyring : bases et fonctions thermodynamiques

Cette théorie est basée sur la thermodynamique statistique. À température et pression constantes, les réactifs A et B conduisent aux produits C + D en passant par un état de transition, noté $[A...B]^{\ddagger}$. Afin de suivre l'avancement de la réaction, imaginons une « coordonnée de réaction » permettant de suivre l'évolution du système. Cette coordonnée correspond à une transformation géométrique menant des réactifs aux produits. Elle

permet de suivre les variations de l'énergie entre l'état initial (réactifs) et l'état final (produits), comme montré dans la figure ci-avant.

Nous utilisons la fonction G, enthalpie libre (ou énergie de Gibbs) écrite sous la forme :

$$G = H - TS$$

Il est postulé que les réactifs sont en équilibre avec l'état de transition $\{A...B\}^{\ddagger}$ avec une constante d'équilibre $K^{\ddagger} = -\Delta G^{\ddagger}/RT$. Cet état est situé au sommet de la courbe reliant les réactifs aux produits. $\Delta G^{\ddagger}$ est l'énergie d'activation de la réaction.

Nous définissons ainsi $G^{\ddagger} = H^{\ddagger} - TS^{\ddagger}$, où $H^{\ddagger}$ et $S^{\ddagger}$ sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de transition. Il est possible de montrer que :

$$k = \left(\frac{k_B T}{\text{h}}\right) e^{\left(-\Delta G^{\ddagger}/RT\right)} \quad (1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et $\Delta G^{\ddagger}$ l'énergie d'activation mesurée en kJ · mol^{-1} ($k_B = 1{,}381 \cdot 10^{-23}$ J · K^{-1}, h = $6{,}626 \cdot 10^{-34}$ J · s^{-1}, T température en Kelvin).

Le terme préexponentiel ($k_B T$/h) provient de la théorie thermodynamique statistique et l'exponentielle résulte du fait que l'on considère que les réactifs sont en équilibre avec l'état de transition, par analogie avec les relations obtenues pour les équilibres classiques : $\Delta G = -RT \cdot \text{Log}K$ (K étant la constante d'équilibre, $K = e^{\left(-\Delta G/RT\right)}$).



Il est possible de définir une autre valeur de $\Delta G^{\ddagger} = G^{\ddagger} - G_{\text{produits}}$, pour la réaction inverse. L'état de transition est le même pour une réaction et son inverse (**principe de micro-réversibilité**).

4. Nature de l'état de transition

En principe, l'état de transition d'une réaction n'est pas observable bien que l'on puisse déduire sa structure en calculant l'énergie point par point. Une raison mathématique peut être invoquée : il possède au moins une fréquence de vibration imaginaire. Cela ne revêt pas d'importance pour les chimistes car les paramètres d'activation peuvent être déduits à partir de plusieurs mesures de la constante de vitesse mesurée à différentes températures. La géométrie et l'énergie de l'état de transition sont cependant accessibles par des calculs quantiques.


Focus
Chapitre 8



Étude de l'activation de réactions modèles

1. Unités utilisées

Au cours de toutes les applications qui suivent, nous utiliserons la constante des gaz parfaits R = 8,314 J · mol^{-1} · K^{-1} (8,314 · 10^{-3} kJ · mol^{-1} · K^{-1}).

L'énergie d'activation E_A est exprimée en kJ · mol^{-1}. La vitesse de réaction v = d[A]/dt est exprimée en mol · (volume)$^{-1}$ · s^{-1}, généralement en mol · L^{-1} · s^{-1}.

La constante de vitesse k (appelée aussi coefficient de vitesse) est exprimée dans des unités variables, dépendant de l'ordre de la réaction.



Exercice 8.1

Par exemple, si d[A]/dt = k[A], k est en s^{-1}. Si d[A]/dt = k[A]^2, nous avons en termes d'unités : mol · L^{-1} · s^{-1} = k(mol · L^{-1})^2, d'où k exprimé en mol^{-1} · L · s^{-1}.



La plupart des réactions chimiques usuelles ayant lieu en présence d'un solvant, la température de réaction est limitée en pratique à un domaine allant de 193 K (– 80 °C) à environ 373 K (100 °C). Les réactions biologiques ont généralement lieu à la température fixe de l'organisme (environ 310 K).

2. L'énergie d'activation : ordres de grandeur

Les réactions usuelles ont une énergie d'activation allant de 0 à 300 kJ · mol^{-1}. À température fixe, une réaction est d'autant plus rapide que son énergie d'activation est faible.



- Les réactions de combinaison ou de propagation des radicaux du type R + R → R_2 ont une énergie d'activation nulle ou très faible : elles sont donc très rapides, voire explosives.
- Les réactions du type radical + molécule ont une énergie d'activation faible, de l'ordre de 5 à 20 kJ · mol^{-1}.
- Les réactions du type molécule + molécule sont plus lentes, avec des énergies supérieures à 60 kJ · mol^{-1}.

Rôle de la température

Prenons une réaction dont l'énergie d'activation selon Arrhenius est de 20 kJ · mol^{-1} et comparons les vitesses de réaction à 193 et 300 K. Nous avons :

$$k_{300}/k_{193} = \mathrm{A} \cdot \exp(-E_A/R \times 300)/(\mathrm{A} \cdot \exp(-E_A/R \times 193))$$

Il reste après division :



Exercice 8.5

$k_{300}/k_{193} = \exp[-E_A/R(1/300 - 1/193)] = \exp(20\,000 \times 1{,}848 \cdot 10^{-3}/8{,}314)$

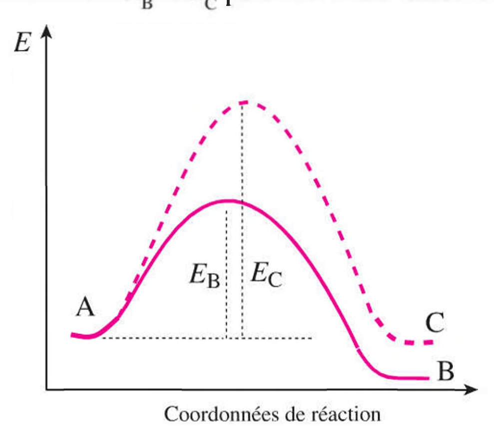
d'où $k_{300}/k_{193} = 85{,}24$.



La réaction est 85 fois plus rapide à 300 K qu'à 193 K. Nous constatons également qu'il est possible de ralentir les réactions très rapides en baissant la température.

Sélectivité en fonction de la température

Considérons une molécule A pouvant conduire à B avec une énergie d'activation E_B de 100 kJ · mol^{-1} et à C avec une énergie d'activation E_C de 120 kJ · mol^{-1}. Comparons les constantes de vitesse relatives k_B et k_C pour les trois valeurs de T : 300, 400 et 500 K.



Nous avons : $$\frac{k_B}{k_C} = \frac{e^{\left(-E_B/RT\right)}}{e^{\left(-E_C/RT\right)}} = e^{\left(-(E_B - E_C)/RT\right)}$$

d'où nous tirons : $$\frac{k_B}{k_C} = e^{\left(20\,000/8{,}314T\right)}$$

Il en résulte :

T (K)	300	400	500
k_B/k_C	3036,9	409,1	122,9



La sélectivité des réactions compétitives est meilleure à basse température. L'augmentation de température augmente la possibilité relative de la réaction la moins favorable.

Exemple

Quand l'état de transition d'une réaction met en jeu la rupture d'une liaison R–X (X = H ou D par exemple) on observe un effet isotopique. En effet, la vitesse de rupture de la liaison X–H est plus rapide que celle de la liaison X–D, et l'on observe $k_H/k_D > 1$. La raison est que dans l'expression de la fréquence du vibrateur R–X selon $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ avec $\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2)$, la masse réduite μ calculée est plus grande pour RH que pour RD. Il s'ensuit que la liaison R–D est légèrement plus stable que la liaison RH, donc que RH se rompt plus facilement.



Exercice 8.7
Fiche 18



Réactions successives et réactions réversibles

1. Réactions successives

Étape lente d'un processus comportant plusieurs réactions

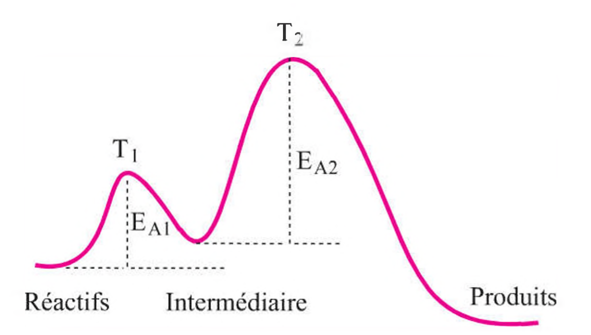
Un très grand nombre de processus chimiques, par exemple un processus biologique d'assimilation d'une substance, passent par des étapes successives, dont chacune possède une stœchiométrie et une cinétique définies. Examinons par exemple la suite de réactions :

$$A \rightarrow B \text{ (étape 1) ; } B \rightarrow C \text{ (étape 2)}$$

La première réaction passe par l'état de transition T_1, avec l'énergie d'activation E_{A1}, la seconde par T_2, énergie d'activation E_{A2} (voir figure).



La cinétique globale est régie par l'étape la plus lente du processus, c'est-à-dire celle qui a la plus grande énergie d'activation (en l'occurrence l'étape 2 dans notre cas de figure).





Exercice 8.6

Variation des concentrations au cours du temps

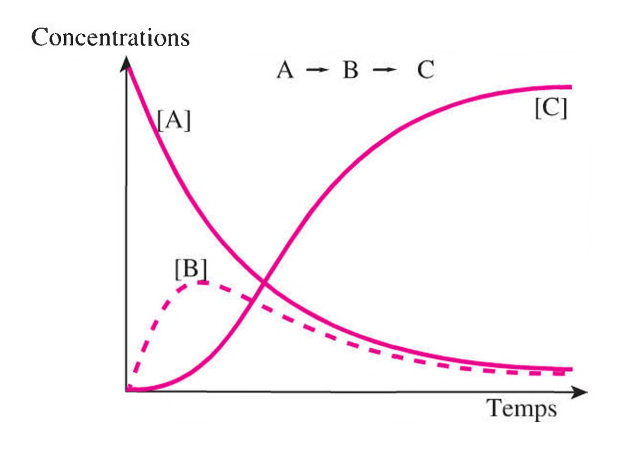
Il est possible de suivre la variation de concentration des espèces mises en jeu. L'espèce A est consommée pour donner B dont la concentration augmente puis passe par un maximum, tandis que la concentration de C augmente. Ces variations correspondent aux équations élémentaires :

$$-d[A]/dt = k_1[A] \text{ ; } -d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] \text{ ; } d[C]/dt = k_2[B].$$



Fiches 156-158

La résolution de ces équations est abordée plus loin dans ce chapitre.



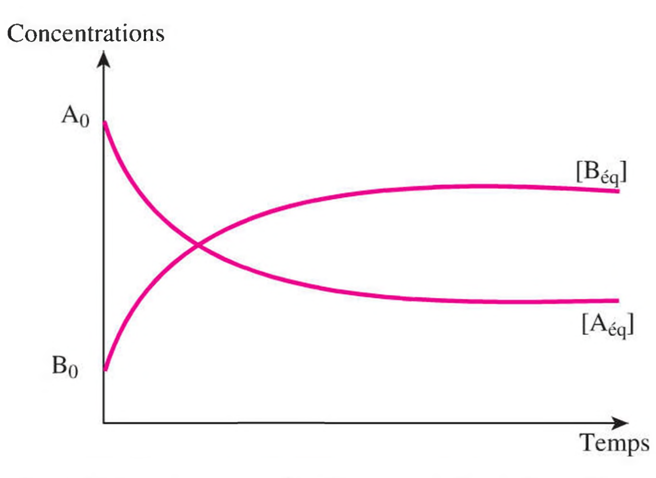
2. Réactions réversibles

Examinons le cas très simple d'une réaction du premier ordre A $\rightleftarrows$ B. Au temps zéro, les concentrations respectives sont $[A_0]$ et $[B_0]$. Il se forme autant de B qu'il se consomme de A, donc nous avons à tout moment :

$$[A] + [B] = [A_0] + [B_0] = \text{Constante}$$

Au bout d'un temps assez long, l'équilibre est atteint et les concentrations ne varient plus.


Exercices 8.12-8.15



Posons que dans A → B la constante de vitesse est k_1 et dans B → A la constante est k_{-1}.

Nous avons pour la variation de [A] :

$$-\,d[A]/dt = -k_1[A] + k_{-1}[B] \qquad (1)$$

Une fois l'équilibre atteint, nous avons $-\,d[A]/dt = d[B]/dt = 0$ (les concentrations sont fixes. Nous avons donc $-\,k_1[A] + k_{-1}[B] = 0$, d'où nous tirons la relation :

$$\frac{[B_{éq}]}{[A_{éq}]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad \text{(où } K \text{ est la constante d'équilibre)}$$

3. Ordre réel et ordre apparent

L'ordre réel d'une réaction $a + b + c$ dont l'équation de vitesse est de la forme :

$$v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [C]^c$$

dépend des conditions dans lesquelles la mesure est effectuée. De grandes différences sont observées entre les réactions en phase vapeur, où souvent l'ordre réel est suivi et les réactions en phase liquide où généralement le solvant joue un rôle important. Si le solvant intervient dans la réaction, ou si des processus catalytiques sont présents, l'ordre apparent est modifié. Par exemple, prenons une réaction menée dans l'eau. Si l'eau intervient dans l'équation de vitesse, $v = k \cdot [A]^a \cdot [B]^b \cdot [H_2O]^c$, la concentration de H_2O ne varie pratiquement pas et la constante apparente de vitesse s'écrit alors : $v = k' \cdot [A]^a \cdot [B]^b$ où k' dépend de la nature du milieu.



Des considérations identiques sont à prendre en compte quand un ou plusieurs réactifs sont en grand excès par rapport aux autres.



Les réactions du premier ordre


Fiche 15

Des exemples de réactions du premier ordre sont abordés lors de l'étude des processus radioactifs pour lesquels la vitesse de décomposition des atomes dépend seulement de leur nombre.

1. Équation cinétique du premier ordre

Soit la réaction A → Produits. L'équation de vitesse s'écrit :

$$v = -\,\mathrm{d}[\mathrm{A}]/\mathrm{d}t = k[\mathrm{A}] \qquad (1)$$

La forme intégrée de (1) est $\ln[\mathrm{A}] + \mathrm{C} = -kt$. Pour $t = 0$, $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}_0]$, d'où nous tirons : $\mathrm{C} = -\ln[\mathrm{A}_0]$. Nous avons donc les deux formes équivalentes :

$$\ln[\mathrm{A}] - \ln[\mathrm{A}_0] = -kt \qquad \text{ou} \qquad [\mathrm{A}] = [\mathrm{A}_0]\mathrm{e}^{-kt} \qquad (2)$$

Dans (2), [A] et $[\mathrm{A}_0]$ sont généralement exprimées en $\mathrm{mol \cdot L^{-1}}$ et k en $\mathrm{s^{-1}}$.

Une autre méthode de calcul consiste à prendre au temps t la fraction x de [A] qui a réagi. Nous avons donc $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}_0] - x$ et $\mathrm{d}[\mathrm{A}] = -\,\mathrm{d}x$.

L'équation (1) devient :

$$\mathrm{d}x/([\mathrm{A}_0] - x) = k\mathrm{d}t \qquad (3)$$

D'où : $[\mathrm{A}_0] - x = [\mathrm{A}_0]\mathrm{e}^{-kt}$, qui s'écrit aussi :

$$x = [\mathrm{A}_0](1 - \mathrm{e}^{-kt}) \qquad (4)$$

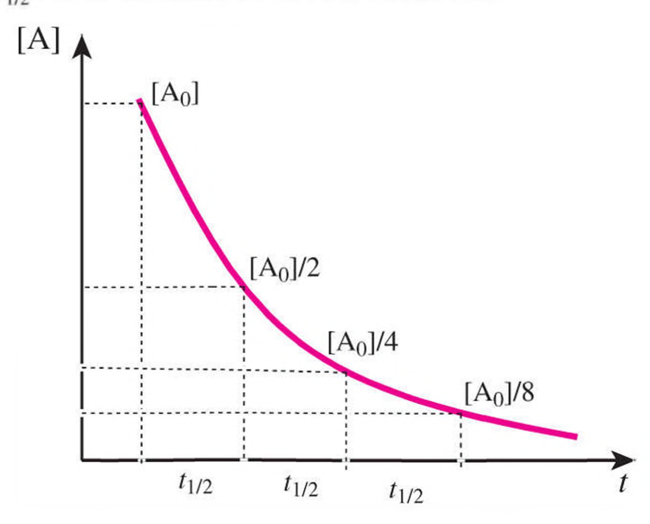
La forme (4) est identique à (2).

Dans l'équation de vitesse (2), $[\mathrm{A}_0]$ et $t = 0$ sont arbitraires. Considérons des conditions initiales quelconques. Le temps au bout duquel la moitié du réactif initial est consommé est appelé $t_{1/2}$ **temps de demi-vie** et nous avons :

$$[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}_0]/2 \text{ d'où } t_{1/2} = \ln 2/k = 0{,}693/k \qquad (5)$$


Exercices 8.1-8.15

Pour les éléments radioactifs, $t_{1/2}$ est appelé **période de l'élément**. La figure suivante montre le rôle de $t_{1/2}$ sur la variation de la concentration :



2. Réactions du pseudo-premier ordre

Ce cas est très fréquemment rencontré pour les réactions qui ont lieu dans un solvant où les réactifs sont dilués. Le solvant peut participer à la réaction ou bien la rendre possible en intervenant par ses propriétés (polarité, force ionique, etc.) mais comme il est en grand excès, sa variation de concentration est négligeable.

Exemple de la S_N1

La réaction de « substitution nucléophile du premier ordre » est illustrée par le cas suivant :

$$(CH_3)_3C\text{–}Cl + H_2O \rightarrow (CH_3)_3C\text{–}OH + HCl \qquad (6)$$

L'équation de vitesse apparente est de la forme : $v = k[(CH_3)_3C\text{–}Cl][H_2O]$.

Si le réactif est dilué, la concentration de H_2O ne varie pratiquement pas et la vitesse réelle s'écrit alors :

$$v = k_{obs}[(CH_3)_3C\text{–}Cl] \qquad (7)$$

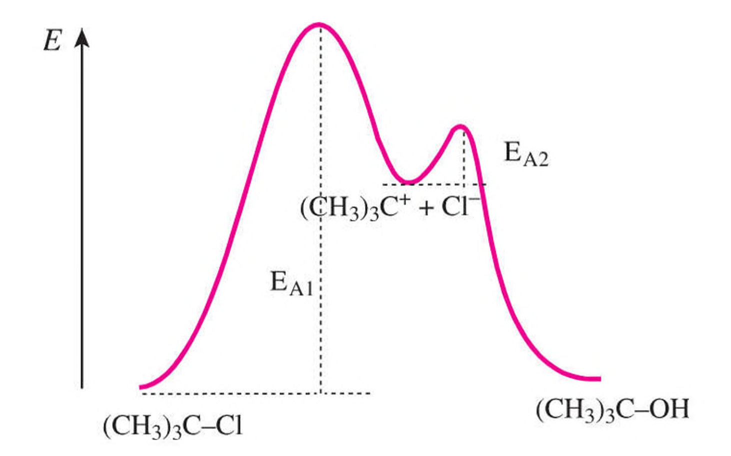
La réaction est du premier ordre apparent, ou encore du pseudo-premier ordre.

Mécanisme réel

En réalité, la réaction (6) procède en deux étapes :

$$(CH_3)_3C\text{–}Cl \text{ (ionisation lente)} \rightarrow (CH_3)_3C^+ + Cl^- \rightarrow (CH_3)_3C\text{–}OH \text{ (très rapide)}$$

La figure suivante permet de suivre les différentes étapes :



Exercice 8.15

L'ionisation du réactif est l'étape lente du processus, avec une énergie d'activation E_{A1} : elle est du premier ordre apparent.

La seconde étape consiste en la réaction très rapide du cation $(CH_3)_3C^+$ avec l'eau (énergie d'activation E_{A2}), donnant l'alcool final, avec $E_{A1} >> E_{A2}$. L'anion Cl^- reste en solution.

Dans des réactions de ce type, l'ordre apparent dépend de la nature des réactifs et du solvant. En fait, la réaction de type S_N1 n'est observée qu'avec les halogénures tertiaires (carbone trisubstitué) comme celui que nous avons pris comme exemple.



Cinétiques du premier ordre et du deuxième ordre



Dans de nombreux cas, pour résoudre les équations de vitesse, il est pratique de modifier l'écriture des concentrations telles que [A], $[A_0]$, en posant des expressions de la forme : $[A] = [A_0] - x$, $[A_0] = a$.

1. Réaction du premier ordre réversible

Considérons la réaction : A $\rightleftarrows$ B. La constante de vitesse de A vers B est k_1, celle de B vers A est k_{-1}. Nous avons :

$$- d[A]/dt = k_1[A] - k_{-1}[B] \quad (1)$$

En posant $[B_0] = 0$, nous avons à tout moment : $[A] + [B] = [A_0]$, d'où $[B] = [A_0] - [A]$. En reportant dans (1), nous obtenons :

$$- d[A]/dt = k_1[A] - k_{-1}([A_0] - [A]) = [A](k_1 + k_{-1}) - k_{-1}[A_0]$$

Les formes intégrées pour [A] et [B] sont :

$$[A] = \frac{[A_0]}{k_1 + k_{-1}}\{k_{-1} + k_1 e^{[-(k_1+k_{-1})t]}\} \quad (2)$$

$$[B] = k_1 \frac{[A_0]}{k_1 + k_{-1}}\{1 - k_1 e^{[-(k_1+k_{-1})t]}\} \quad (3)$$

L'équilibre est atteint quand t → ∞. D'après (2), quand t → ∞, $[A_{éq}] \to k_{-1}\frac{[A_0]}{k_1 + k_{-1}}$ et $[B_{éq}] \to k_1\frac{[A_0]}{k_1 + k_{-1}}$. Nous voyons que :

$$\frac{[B_{éq}]}{[A_{éq}]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K \quad (4)$$

où K est la constante d'équilibre classique.

2. Cinétiques du deuxième ordre

Considérons une réaction A + B → Produits pour laquelle l'équation de vitesse s'écrit :

$$- d[A]/dt = - d[B]/dt = k[A][B] \quad (5)$$

Cette équation possède des solutions différentes selon que les concentrations initiales de A et B sont différentes ou égales. Nous traiterons les deux cas, en insistant sur le second.

• **Cas où $[A_0] = [B_0]$** L'équation (5) s'écrit dans ce cas :

$$-d[A]/dt = k[A]^2 \quad (6)$$

Nous en tirons : $-d[A]/[A]^2 = k dt$. La forme intégrée est : $1/[A] + C = kt$. Quand $t = 0$, $[A] = [A_0]$, d'où $C = -1/[A_0]$. L'équation finale est donc :

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt \quad (k \text{ en mol} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}) \quad (7)$$

• **Notion de temps de demi-vie des réactifs** Le temps de demi-vie, $t_{1/2}$ est obtenu quand $[A] = [A_0]/2 = [B_0]/2$, soit, en reportant dans (7) :

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A_0]} \qquad (8)$$

• **Cas où $[A_0]$ et $[B_0]$ sont différentes** L'équation (5) se ramène à :

$$-dA/([A] \cdot [B]) = k dt \qquad (9)$$

Posons : $[A] = [A_0] - x$ et $[B] = [B_0] - x$, avec $dA = dB = dx$, nous obtenons :

$$-\frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{a-b}\left(-\frac{dx}{a-x} + \frac{dx}{b-x}\right) = kt \text{ , avec } (a \neq b)$$

En intégrant, il vient : $\frac{1}{a-b}\left[\ln(a-x) - \ln(b-x) + \ln(\text{Cst})\right] = kt$.

À t = 0, $x = 0$, d'où $\ln(\text{Cst}) = -\ln(a/b)$, soit :

$$\ln\left(\frac{a-x}{b-x}\right) = \ln\left(\frac{a}{b}\right) + (a-b)kt \qquad (10)$$

En revenant aux concentrations, nous avons :

$$\ln\frac{[A]}{[B]} = \ln\frac{[A_0]}{[B_0]} + kt\left([A_0]-[B_0]\right) \qquad (11)$$

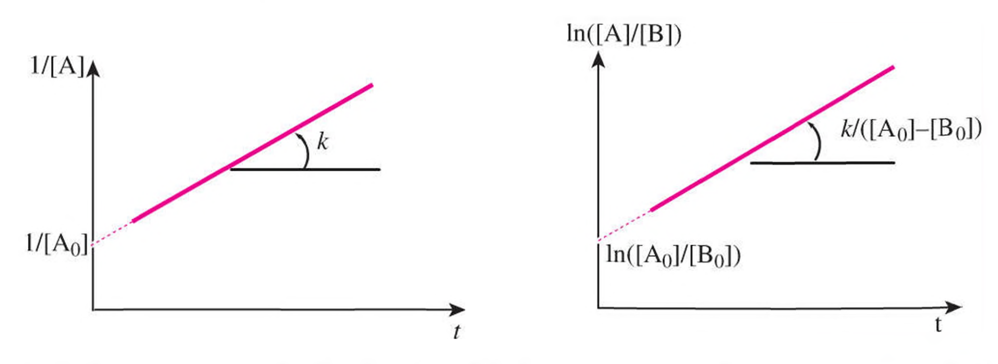
où k est exprimé en $mol^{-1} \cdot L \cdot s^{-1}$.



Exercices 8.9-8.11

3. Paramètres graphiques

Il est souvent pratique d'obtenir les paramètres de vitesse par l'intermédiaire d'une construction graphique tirée des équations (7) ou (11). En effet, si nous posons $[A_0] = [B_0]$, nous obtenons une droite de pente k en reportant $1/[A]$ en fonction de t (voir figure). La valeur $1/[A_0]$ est donnée par extrapolation à $t = 0$:



Quand $[A_0] \neq [B_0]$, une droite de pente $k/([A_0] - [B_0])$ est obtenue en portant $\ln[A]/[B]$ en fonction de t. Nous obtenons $\ln[A_0]/[B_0]$ à l'origine.



Le principe de Bodenstein

Cette partie de la cinétique chimique joue un rôle important dans l'analyse de nombreux processus réactionnels. Elle porte le nom de **Principe de Bodenstein**. Ce principe s'applique très souvent dans les processus catalytiques et les réactions enzymatiques.

1. Les bases théoriques

Considérons la séquence de réactions : A → B → C. Posons : A → B (constante de vitesse k_1) ; B → C (constante de vitesse k_2) ; $[A_0]$ concentration de A au temps zéro, de sorte que : [A] + [B] + [C] = $[A_0]$ puisque toutes les espèces présentes procèdent de A.

Nous avons :

$$-d[A]/dt = k_1[A] \quad (1)$$

$$d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B] \quad (2)$$

$$d[C]/dt = k_2[B] \quad (3)$$

D'après (1) : $[A]=[A_0]e^{-k_1 t}$. Si $k_2 >> k_1$, l'intermédiaire B se décompose très vite à mesure qu'il est formé, sa concentration est considérée comme constante et faible. Il s'ensuit que d[B]/dt = 0, ce qui entraîne l'égalité : $k_1[A] = k_2[B]$, d'où nous tirons :

$$[B]=\left(\frac{k_1}{k_2}\right)e^{-k_1 t} \quad (4)$$

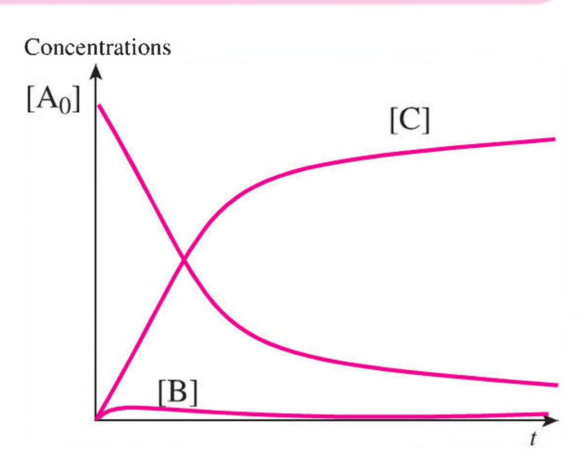
Nous constatons dans (4) que [B] est faible et tend vers zéro quand t croît. La formation de C mesurée par $k_2[B]$:

$$d[C]/dt = k_2\left(\frac{k_1}{k_2}\right)e^{-k_1 t} = k_1 e^{-k_1 t}$$

Le composé C se forme à la même vitesse que A se décompose. Ceci nous permet d'énoncer le principe de Bodenstein sous la forme :

Si un intermédiaire est consommé très vite à mesure qu'il se forme, on peut considérer sa concentration comme constante et faible. De ce fait, la dérivée de sa concentration est nulle. Dans le cas étudié, cela permet de simplifier l'ensemble des calculs et de relier directement l'apparition des produits à la disparition des réactifs.

Ce graphe illustre ce principe et montre l'évolution des concentrations en fonction du temps :



Le cas général pour lequel $d[B]/dt \neq 0$ possède les solutions suivantes : $[A]=[A_0]e^{-k_1t}$;

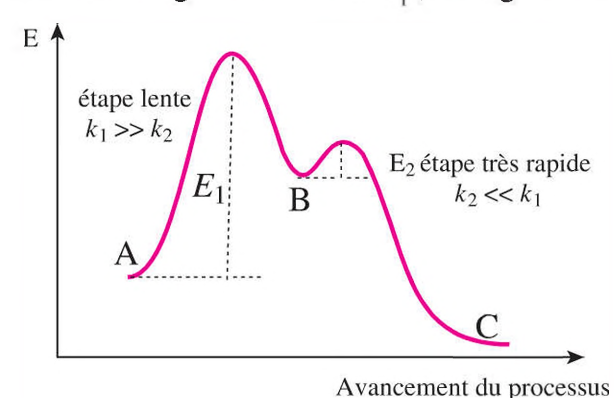
$[B]=\frac{[A_0]k_1}{k_2-k_1}\left[e^{-k_1t}-e^{-k_2t}\right]$ et $[C] = [A_0] - [A] - [B]$.

Si $k_2 >> k_1$, nous retrouvons l'équation (4) dans l'expression de [B] car e^{-k_2t} est alors négligeable.


Exercice 8.20
Fiches 156, 157

2. Relation entre l'état stationnaire et le profil énergétique

Revenons à la séquence A → B → C. Si la réaction B → C est très rapide son énergie d'activation E_2 est faible. L'étape lente du processus est donc la décomposition de A lors de l'étape A → B, avec une énergie d'activation E_1 (voir figure suivante).

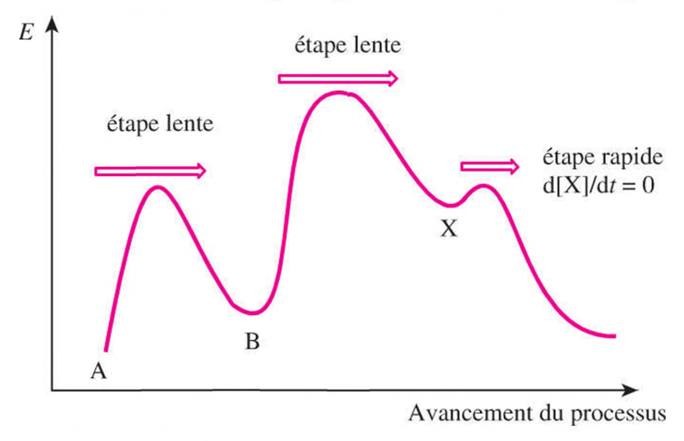


Fiche 155

L'étape lente d'un processus est la réaction qui possède la plus forte énergie d'activation.

3. Généralisation du principe de Bodenstein

Au cours de réactions consécutives, l'étape lente n'est pas nécessairement la première et le produit intermédiaire X dont la concentration instantanée possède une variation nulle $d[X]/dt = 0$ peut être obtenu après plusieurs étapes préliminaires. L'étude cinétique globale est complexe, mais le principe de l'état stationnaire s'applique sans changement au composé X. La figure suivante donne un aspect qualitatif d'une telle séquence réactionnelle :



Toutes ces données seront utilisées lors de l'étude des processus catalytiques.


Fiches 159, 164



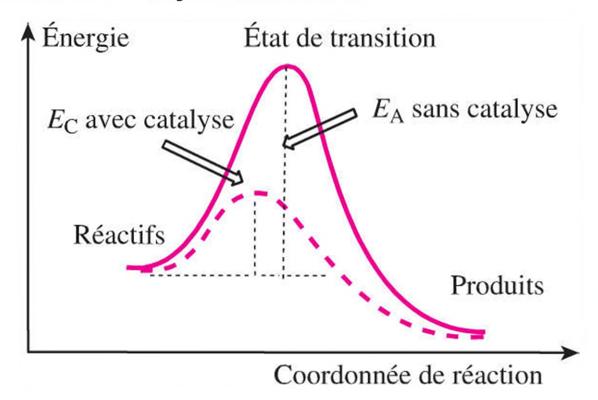
La catalyse

Il est souvent considéré qu'une réaction chimique est associée à une équation stœchiométrique telle que : $nA + mB \rightarrow pC + rD$. En réalité, un très grand nombre de réactions, que ce soit au laboratoire, dans l'industrie, et l'essentiel des processus mis en œuvre dans le monde vivant, relèvent de la catalyse.

1. Qu'est-ce que la catalyse ?

La catalyse est un moyen d'accélérer, en d'autres termes de rendre plus aisée, une réaction ou une suite de réactions, sans en altérer le bilan global. Une définition plus précise consiste à dire que la catalyse est un moyen qui permet d'abaisser l'énergie d'activation d'une réaction (donc d'accroître sa vitesse).

La figure suivante résume cet aspect essentiel :



Du fait que le schéma précédent puisse s'appliquer à un très grand nombre de réactions, il existe de nombreux types de catalyse.

2. Le rôle du catalyseur

Le catalyseur est une substance ajoutée en faible proportion au milieu réactionnel. Il prend part à la réaction en la facilitant, mais il n'apparaît pas dans le bilan final. Cela signifie implicitement que s'il est modifié pendant le processus, il doit être régénéré à la fin d'un cycle complet, afin de continuer son action pour un cycle suivant. Le catalyseur répète donc un très grand nombre de fois la même action. Il est possible de mesurer son activité en comptant le nombre de fois où il agit dans les mêmes conditions. Son rôle peut être schématisé selon le processus suivant où Cat = catalyseur :

$$A + B + Cat \rightarrow [A\ldots\ Cat\ldots\ B] \rightarrow A\text{–}B + Cat$$

Exemple

Hydrolyse d'un ester en milieu aqueux

L'hydrolyse d'un ester en milieu aqueux est catalysée par la présence d'un acide fort (H^+) en faible quantité.

Acétate d'éthyle

$H_3C{-}C(=O){-}O{-}C_2H_5 + H_2O + H^+ \longrightarrow H_3C{-}C(=O){-}O^+(H){-}C_2H_5$

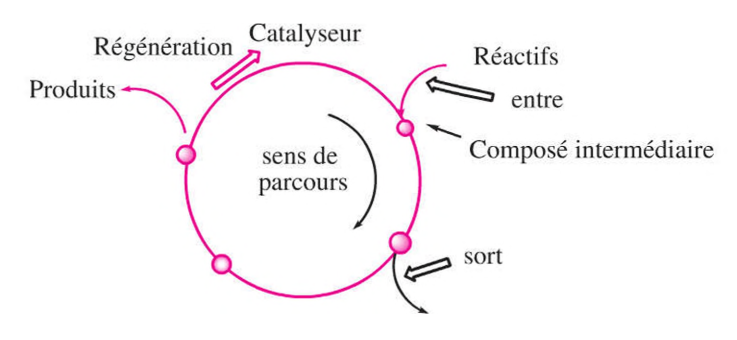
$\downarrow$

$H_3C{-}C^+(=O) + H{-}O{-}C_2H_5$ (Éthanol)

$H_3C{-}C^+(=O) + H_2O \longrightarrow H_3C{-}C(=O){-}O^+H{-}H$

$\longrightarrow H_3C{-}C(=O){-}O{-}H$ (Acide acétique) $+ H^+$ (Recyclé)

La catalyse procède généralement selon un cycle, c'est pourquoi il est pratique de représenter ce dernier par un cercle sur lequel les différentes étapes sont indiquées. On note les composés qui entrent dans le cycle et ceux qui en sortent selon le modèle de la figure suivante. À la fin du cycle, le catalyseur est régénéré :



3. Les différents types de catalyse

On distingue généralement :

- La **catalyse acido-basique**, généralement en milieu aqueux, du type de celle qui est décrite dans le processus d'hydrolyse d'un ester en milieu acide (voir plus haut).
- La **catalyse hétérogène** : le catalyseur se trouve dans une phase distincte de celle des réactifs, généralement sous forme solide.
- La **catalyse homogène** : l'ensemble des composés impliqués, y compris le catalyseur sont dans une même phase, généralement liquide.
- La **catalyse redox**, utilise des métaux de transition. La plupart du temps, on classe ce type de catalyse dans les deux précédents.



L'industrie chimique emploie aussi bien la catalyse hétérogène que la catalyse homogène. Les réactions biologiques relèvent de la catalyse homogène, mais sont le plus souvent traitées séparément.
Il faut noter que des tonnages qui se comptent en millions de tonnes dans l'industrie sont produits par des procédés catalytiques


Fiches 160–162



La catalyse homogène

Dans cette fiche, nous décrivons de manière succincte trois grands procédés typiques de l'utilisation récente de la catalyse homogène. Pour avoir une idée de son importance il suffit de considérer les tonnages suivants : réaction d'hydroformylation (procédé oxo), 7 Mt/an, production d'acide acétique, 5 Mt/an, la production annuelle de polymères hydrocarbonés dépasse les 155 Mt (1 Mt = 10^6 tonnes).

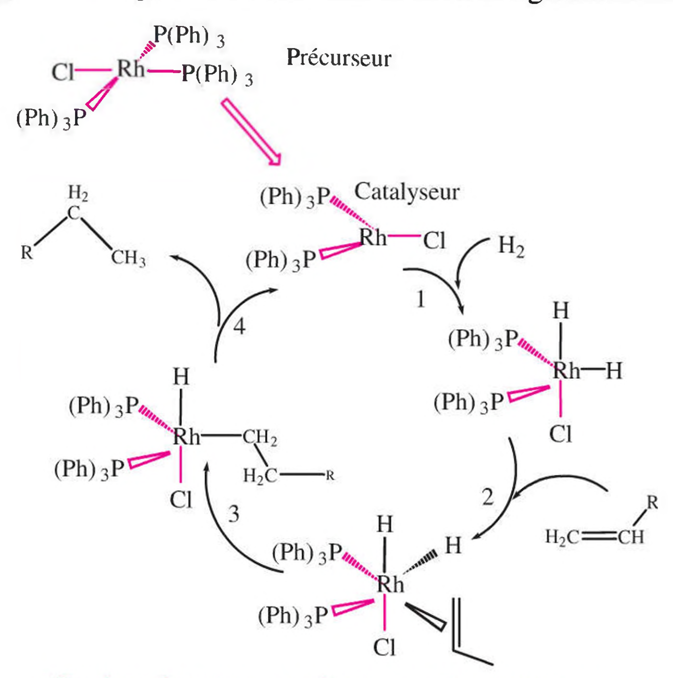
1. L'hydrogénation catalytique en phase homogène

L'hydrogénation directe des alcènes selon la réaction :

$$RCH{=}CHR' + H_2 \rightarrow RCH_2{-}CH_2{-}R'$$

n'est pas réalisable, même à des températures et pressions extrêmes. Toutefois, il est connu depuis la fin du XIXe siècle que la réaction est aisée en présence de catalyseurs métalliques (Ni, Pd, Pt, Zn). Ce n'est qu'à partir des années 1960 que Sir Geoffrey Wilkinson (1921-1996, Prix Nobel en 1973) accomplit le pas décisif qui a modifié radicalement le monde de la catalyse.

À l'aide d'un complexe du rhodium et de triphénylphosphine $RhCl(PPh_3)_3$, appelé **complexe de Wilkinson**, il est possible de mener à bien la réaction d'hydrogénation en phase homogène, à température ambiante ou peu élevée, sous une faible pression d'hydrogène. Le processus global est schématisé dans la figure suivante :



L'hydrogénation catalytique selon Wilkinson

Le processus peut être rapporté à quatre grandes étapes distinctes :

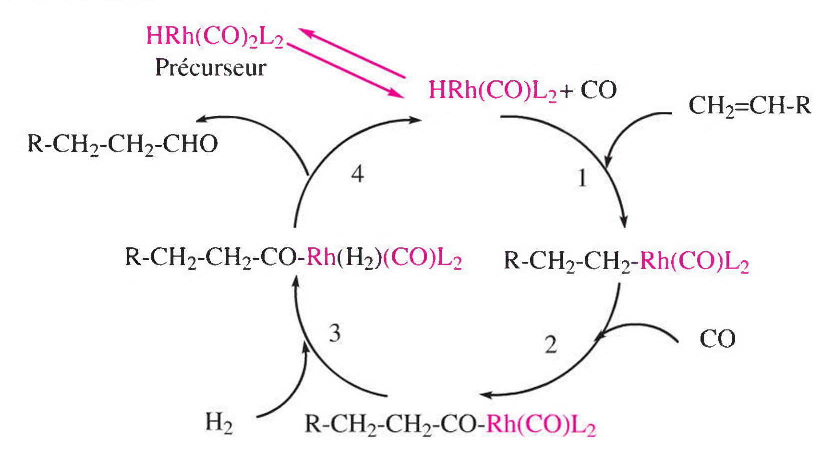
1. Addition de H_2 sur le catalyseur ;
2. Complexation de l'alcène sur le métal ;
3. Addition interne d'hydrogène sur la double liaison de l'alcène complexé ;
4. Élimination de l'alcane et régénération du catalyseur.

2. Les réactions d'hydroformylation (procédés oxo)

Ces réactions menées à l'échelle industrielle sont très employées pour former des aldéhydes et des alcools à partir des alcènes. Le bilan du processus est :

$R–CH=CH_2 + H_2 + CO \rightarrow R–CH_2–CH_2–CHO$ (**1**) + $R–CH_2–CH(CHO)–CH_3$ (**2**)

En règle générale, l'aldéhyde ramifié (**2**) est indésirable et la qualité d'un procédé est mesurée par le rapport (**1**)/(**2**). Les premiers catalyseurs employés étaient à base de cobalt, les plus récents utilisent le rhodium, selon un schéma proche de celui de l'hydrogénation de Wilkinson.



La sélectivité, (rapport (**1**)/(**2**)) dépend de l'addition interne d'hydrogène lors de l'étape 1. L'aldéhyde formé est souvent hydrogéné en alcool à l'aide du même catalyseur.


Exercices 8.16-8.19

3. La synthèse de l'acide acétique par catalyse

La réaction procède par carbonylation (addition de CO) du méthanol :

$$CH_3OH + CO \rightarrow CH_3–COOH$$

Le catalyseur est formé par un mélange d'acide iodhydrique IH et d'un complexe organométallique anionique du rhodium, selon :

Réactif
$IH + CH_3\text{-}OH \longrightarrow CH_3\text{-}I + H_2O$
Produit
$CH_3\text{-}COOH + IH$
$[Rh(CO)_2I_2]^-$
H_2O
$[CH_3\text{-}Rh(CO)_2I_3]^-$
$CH_3\text{-}COI$
CO
$[CH_3\text{-}CO\text{-}Rh(CO)_2I_3]^-$

L'acide iodhydrique IH forme l'iodure de méthyle $CH_3–I$ à partir du méthanol, qui est carbonylé pour conduire à $CH_3–COI$. L'iodure d'acide conduit à l'acide acétique par hydrolyse, en régénérant IH qui rentre dans le cycle catalytique.



La catalyse hétérogène

Nous examinons deux grands procédés catalytiques en milieu hétérogène, utilisant des mélanges gazeux et des catalyseurs solides. Le premier traite de la synthèse de l'ammoniac, le second décrit le procédé Fischer-Tropsch de fabrication d'hydrocarbures. Pour les réactions décrites, il est difficile d'établir un bilan stœchiométrique car de nombreux produits secondaires sont formés.

1. La synthèse de l'ammoniac

L'ammoniac est l'un des cinq plus grands composés de base produits par l'industrie chimique, avec environ 136 Mt/an (en 2008), pour une capacité totale de 160 Mt/an. Plus des 2/3 de l'ammoniac produit servent à fabriquer des engrais azotés (nitrates). Une partie importante est également utilisée sous forme d'urée et d'explosifs. C'est l'un des plus anciens procédés catalytiques industriels et il fonctionne sur la même base depuis 1913, sous le nom de « procédé Haber-Bosch ». De nombreuses modifications ont été apportées au fil du temps, portant sur le catalyseur et la pureté des réactifs. Nous en exposons les aspects contemporains.

La synthèse a lieu selon la réaction équilibrée :

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3 \qquad (1)$$

L'une des principales difficultés consiste à obtenir des gaz aussi purs que possible. L'azote provient de l'air, et l'hydrogène, initialement obtenu à partir de la réaction du « gaz à l'eau » selon :

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

est aujourd'hui préparé à partir du méthane :

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + H_2$$

en utilisant des catalyseurs à base d'oxyde de nickel (NiO).

La réaction a lieu sous une pression de 15 à 25 MPa (1 MPa = 10^6 Pa ~ 10 atmosphères) à une température comprise entre 300 et 500 °C. L'accroissement de pression favorise le déplacement de l'équilibre (1) vers la formation de NH_3.

La composition du catalyseur est complexe. Il est formé à partir de fer métallique dispersé dans de la magnétite (oxyde de fer), en présence de calcium (Ca), d'alumine (Al_2O_3) et de potassium (K). On obtient ainsi une sorte d'éponge ayant une très grande surface spécifique, favorisant le contact entre les gaz et le catalyseur.

• **Synthèse de l'acide nitrique** L'ammoniac est d'abord oxydé en monoxyde d'azote, en présence d'un catalyseur constitué de rhodium (Rh) et de platine (Pt) :

$$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 6H_2O + 4NO \qquad (2)$$

NO est ensuite oxydé en dioxyde d'azote : $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$, puis :

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO \qquad (3)$$

L'acide nitrique est ensuite conservé en solution aqueuse.

2. Le procédé Fischer-Tropsch

Ce procédé présente actuellement un très grand intérêt. Il permet de synthétiser des hydrocarbures à partir du charbon ou du méthane. Mis au point en 1923, il a été très largement utilisé pendant la seconde guerre mondiale par l'Allemagne et le Japon. Il a également été développé en Afrique du sud pendant l'embargo décidé par les Nations Unies. L'augmentation du prix du pétrole et sa raréfaction à terme ont relancé l'intérêt pour ce type de procédés, appelés aujourd'hui CTL (*Coal To Liquids*), GTL (*Gas To Liquids*) ou BTL (*Biomass To Liquids*).

Les équations chimiques sont de deux sortes :

$$CO + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + H_2O \qquad (3)$$

$$\text{et } CO + H_2 \rightarrow C_nH_{2n+2} + CO_2 \quad n = (1 \text{ à } 80) \qquad (4)$$

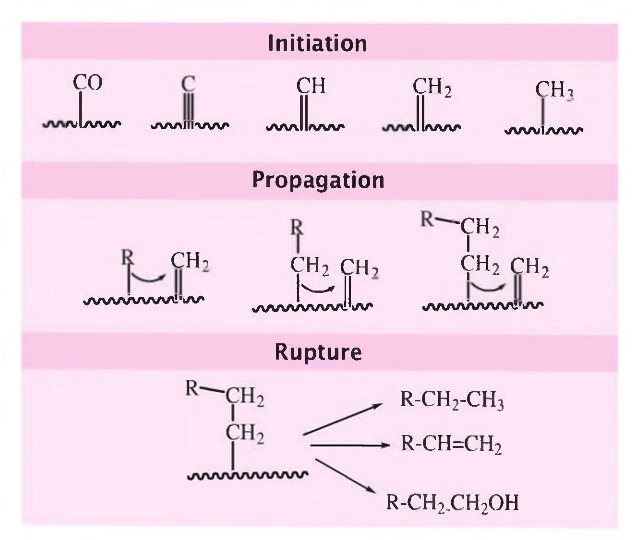
Pour ces réactions catalysées, il n'est pas possible d'établir une stœchiométrie déterminée. À l'heure actuelle, les produits les plus recherchés sont ceux pour lesquels $8 < n < 20$.

• **Les conditions réactionnelles** Les procédés sont menés à relativement basse pression (15 à 30 atmosphères), à une température de 210 à 250 °C pour les catalyseurs au cobalt et entre 200 et 350 °C pour les catalyseurs au fer.

Il en existe deux grands types de catalyseurs. Le premier est constitué par des composés du cobalt, le second contient du fer. Les métaux sont déposés sur des supports possédant une très grande surface spécifique, généralement de la silice sous diverses formes. Les autres procédés ont été brevetés avec des métaux variés (Rh, Ru, Ni).

Dans les conditions réactionnelles, il se forme des mélanges d'alcanes, d'alcènes et d'alcools de condensation variable. Les parties lourdes (n > 20) sont souvent craquées pour obtenir des fractions plus légères, donnant des carburants de type Diesel.

Plusieurs mécanismes ont été proposés. Le mécanisme de propagation en chaîne décrit dans la figure suivante en reprend les grandes lignes. Le trait ondulé représente la surface du catalyseur.





Les étapes décrites sont communes à toutes les polymérisations.


Fiche 162



Les polymérisations

Il n'est pas nécessaire d'insister sur le terme « matières plastiques » pour avoir une idée de leur importance, aussi bien économique que dans la vie courante. La production mondiale actuelle de polyéthylène par voie catalytique est d'environ 50 Mt/an.

1. Généralités

Les polymérisations étudiées ici portent sur des alcènes terminaux du type R-CH=CH_2. Elles sont catalysées par un complexe métallique que nous notons L_nM. Les ligands L (substituants) ne participent pas à la réaction, ils sont dits « spectateurs ».

Toute polymérisation procède selon trois phases successives :

1. **Initiation** Le catalyseur proprement dit est généralement formé in situ à partir du précurseur L_nM. Il est modifié par greffage d'un groupe X labile qui remplace un ligand L et va effectuer la première étape de la polymérisation (figure).
2. **Propagation** L'alcène complexé subit l'addition interne de X. Le nouveau groupe formé s'additionne à son tour sur une nouvelle molécule d'alcène, complexée au métal. Le processus se poursuit alors un très grand nombre de fois (par exemple, les masses molaires moyennes des polyéthylènes usuels sont comprises entre 200 000 et 500 000).
3. **Terminaison** La chaîne qui se forme s'interrompt par coupure de la liaison métal-carbone. Il existe plusieurs mécanismes possibles, décrits au bas de la figure suivante pour la polymérisation des alcènes :

Précurseur Catalyseur
$L_nM \longrightarrow L_nM-X \longrightarrow$ … $\longrightarrow$ Etc.

Propagation

$L_nM-CH_2-CH(H)-R \longrightarrow L_nM-H$ (β-élimination)

Transfert interne

$L_nM-CH_2(R) + H_2 \longrightarrow L_nM-H + H_3C-R$ (hydrogénation)

Trois modes de terminaison

Les deux premiers modes de terminaison mettent en jeu des transferts internes d'hydrogène. Le troisième mode est initié par l'hydrogène qui provient par différents mécanismes des deux processus précédents. Il peut également être ajouté en faible quantité au milieu.

2. La polymérisation de l'éthylène et du propène

Ces deux polymères interviennent de façon constante dans la vie courante, que ce soit sous forme de sachets, de sacs poubelles ou de bouteilles en tous genres, pour ne donner que quelques exemples.

La polymérisation de l'éthylène et du propène a connu un développement considérable à partir des années 1960 avec K. Ziegler et G. Natta (tous deux prix Nobel en 1963). Le premier, Ziegler utilisa des catalyseurs du type $TiCl_4$ « modifié » pour la polymérisation de l'éthylène. Natta développa la polymérisation du propène sur la même base. (Notons qu'il est d'usage de dire polypropylène dans l'industrie au lieu de polypropène.)

• **Le polyéthylène** La polymérisation suit le schéma général décrit dans la figure précédente. Le catalyseur de Ziegler initial est constitué par un mélange formé de $TiCl_4 + (C_2H_5)_3Al$, l'espèce active étant $[CH_3–CH_2–TiCl_2]^+$. De grands progrès ont été accomplis avec de nouveaux catalyseurs au zirconium du type : $[(Cp)_2Zr–CH_3]^+$ (voir figure suivante).

• **Le polypropylène (polypropène)** Les catalyseurs utilisés actuellement sont du même type que les précédents. Toutefois un problème se pose quant à la disposition relative des groupes CH_3 dans la chaîne formée. Dans les polymères **isotactiques**, tous les groupes CH_3 sont disposés d'un même côté de la chaîne (figure suivante). Dans les polymères **syndiotactiques** les groupes CH_3 sont disposés selon des positions alternées. Dans le polymère **atactique**, les groupes CH_3 sont disposés au hasard, de part et d'autre du plan moyen formé par la chaîne étirée.

Catalyseur

Anion cyclopentadiényle = Cp

polymère isotactique

polymère syndiotactique

Exemple

Le nylon 6-6

Le nylon est l'un des premiers polyamides obtenus par l'industrie. Une synthèse récente utilise un procédé catalytique à base de nickel pour fabriquer l'adiponitrile $NC–(CH_2)_4–CN$ à partir du butadiène et l'acide cyanhydrique HCN.

adiponitrile

$Ni(L_4) + HCN$

H_2

H^+/H_2O, PCl_3

$H_2N-(CH_2)_6-NH_2$ $ClCO-(CH_2)_4-COCl$

condensation

6 carbones 6 carbones

$NH-(CH_2)_6-NH-CO-(CH_2)_4-CO-NH$



Les enzymes

La vie d'un organisme n'est possible qu'en modifiant et en assimilant les matières fournies par le milieu extérieur. Tout cela doit se faire à température ambiante, avec un très haut rendement : seule la catalyse rend la vie possible.



Fiches 64-66

Plusieurs milliers de réactions différentes ayant lieu dans notre organisme sont répertoriées à ce jour. Toutes sont catalysées par des enzymes. Une enzyme est une protéine constituée par une chaîne d'acides aminés, allant d'une centaine à 2 500 unités enchaînées par des liaisons peptidiques –CO–NH–.

Chaque enzyme effectuant une tâche donnée possède une structure tridimensionnelle unique, de très grande taille comparée au substrat sur lequel elle agit.

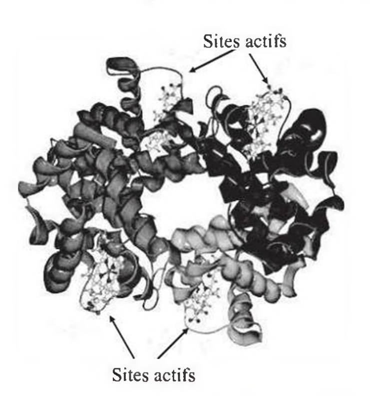
L'enzyme agit par son **site actif** au niveau duquel se déroule la réaction, le reste de la structure s'adaptant pour permettre l'arrivée sélective des réactifs et faciliter leur départ après la réaction.

Les enzymes sont des catalyseurs très efficaces. Dans un organisme vivant, elles agissent en très faible concentration, de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-8} mol · L^{-1} alors que les concentrations en substrats sont de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3} mol · L^{-1}.

Exemple

L'hémoglobine : une enzyme avec quatre sites actifs

La décomposition de H_2O_2 (peroxyde d'hydrogène) sans catalyseur, procède avec une constante de vitesse de l'ordre de 10^{-8} mol · L^{-1} · s^{-1}, et une énergie d'activation $E_A = 71$ · kJ mol^{-1}. En présence de catalase, la constante de vitesse, calculée dans les mêmes conditions, est 10^7 mol · L^{-1} · s^{-1} pour une E_A de 8 kJ · mol^{-1}, ce qui constitue un accroissement de vitesse de 10^{15}. À l'aide de ces valeurs extrapolées, une molécule de catalase pourrait décomposer 10^7 molécules de H_2O_2 par seconde ! (De telles performances ne se rencontrent pas dans le vivant compte tenu de la dilution des réactifs).

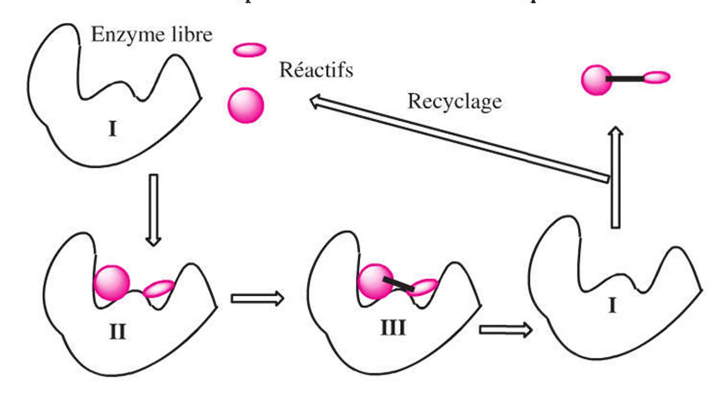


1. Le fonctionnement d'une enzyme

Considérons une réaction typique, la formation de liaison entre deux fragments ou deux molécules. Il est clair que le processus inverse de dégradation suit un parcours analogue, le schéma général pouvant être lu dans les deux sens. Trois étapes successives ont lieu :

1. Fixation des partenaires sur le site actif de l'enzyme libre dans une géométrie favorable à la réaction ;
2. Formation d'une liaison avec participation du catalyseur ;
3. Libération du produit formé et régénération du site actif.

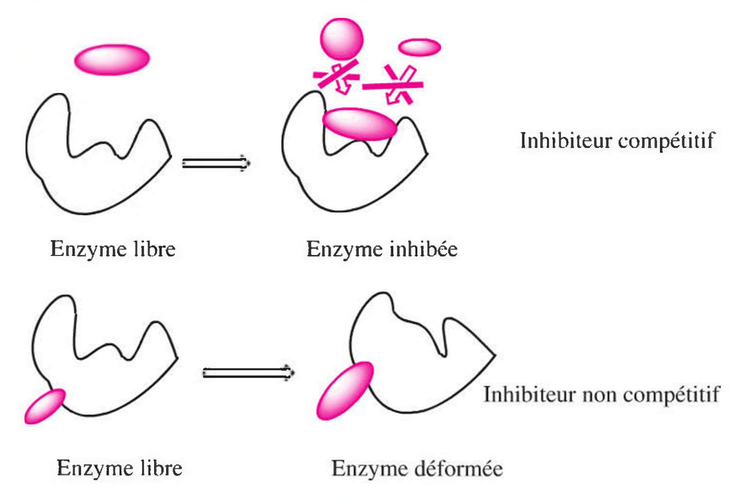
La figure suivante donne une représentation schématique des trois étapes :



1. Fixation sur le site actif 2. Formation de liaison 3. Libération du produit

2. Inhibitions d'une enzyme

Le fonctionnement des enzymes est très compliqué. Il est modulé par des séries très complexes d'événements. En particulier, leur activité peut être plus ou moins inhibée, soit par des substances qui agissent comme des poisons, soit par des mécanismes de régulation. La figure suivante évoque quelques possibilités :





Dans le cas d'un inhibiteur compétitif, une substance vient occuper le site actif de l'enzyme de façon durable, empêchant la pénétration des substrats.
Le rôle d'un inhibiteur non compétitif est plus subtil : en s'associant à une zone donnée de l'enzyme, il en modifie la structure de façon telle que les substrats attendus ne puissent plus accéder au site actif. Ces aspects très qualitatifs ne permettent de comprendre que quelques traits généraux du fonctionnement des enzymes.



L'équation de Michaelis-Menten

Pour décrire quantitativement un processus enzymatique, nous employons l'écriture conventionnelle suivante : l'enzyme est noté E, le substrat sur lequel elle agit est S, pour donner le(s) produit(s) P. La fixation du substrat sur l'enzyme est réversible. Une fois le substrat fixé, la réaction conduisant au produit est supposée irréversible et généralement rapide.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} P$$

Les concentrations initiales sont $[S_0]$ et $[E_0]$. À tout moment, nous avons :

$$[E_0] = [E] + [ES] \qquad (1)$$

S et E représentent le substrat et l'enzyme libres, à l'instant t.

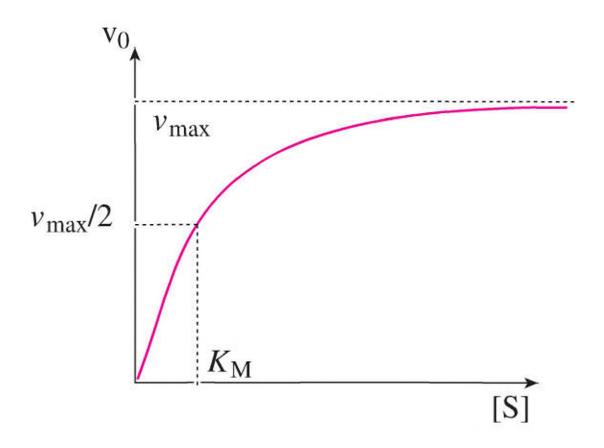
1. Aspects expérimentaux

La vitesse initiale, v_0, est mesurée au début du processus. En faisant l'hypothèse que $k_1 >> k_{-1}$, tout le S consommé est sous forme de complexe avec l'enzyme :


Fiche 158

$$v_0 = d[P]/dt = k_2[ES] \qquad (2)$$

Si nous augmentons la concentration [S] ; la vitesse initiale augmente pour atteindre la limite notée v_{max} :



2. L'équation de Michaelis-Menten

Quand tout l'enzyme est employé, la concentration de complexe est égale à sa concentration initiale :

$$[ES] = [E_0] \text{ et } v_{max} = k_2[E_0] \qquad (3)$$

Si nous appliquons le principe de l'état stationnaire, nous avons :

$$d[ES]/dt = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0 \qquad (4)$$

Nous déduisons de (4) : $[\text{ES}]=\dfrac{k_1[\text{E}][\text{S}]}{k_{-1}+k_2}$. En utilisant la relation (1), il vient :

$$[\text{ES}]=\frac{k_1[\text{E}_0][\text{S}]}{k_1[\text{S}]+k_{-1}+k_2}$$

Posons : $K_M = (k_{-1} + k_2)/k_1$ (constante de Michaelis) (5)

D'après (2) : $v_0 = k_2[\text{ES}]$, soit en reportant le rapport précédent donnant [ES] :

$$v_0=\frac{k_2[\text{E}_0][\text{S}]}{[\text{S}]+K_M}=\frac{v_{max}}{1+\dfrac{K_M}{[\text{S}]}} \quad \text{(équation de Michaelis-Menten)} \qquad (6)$$

3. Le diagramme de Lineweaver-Burk

Si $[\text{S}] = K_M$, l'expression (6) donne : $v_0 = v_{max}/2$, donc en nous situant à $v_{max}/2$, nous obtenons K_M graphiquement (voir la figure précédente).

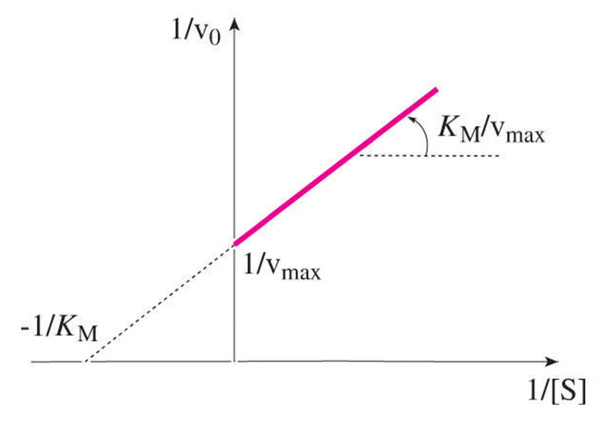


Exercices 8.20, 8.21

Une forme souvent utilisée de l'équation (7) est la suivante :

$$\frac{1}{v_0}=\frac{1}{v_{max}}+\frac{K_M}{[\text{S}]v_{max}} \qquad (7)$$

Nous pouvons alors tracer un diagramme de Lineweaver-Burk en reportant $1/v_0$ en fonction de 1/[S] :



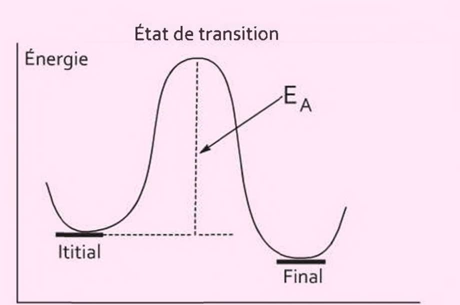
Il est alors possible d'obtenir graphiquement les principales caractéristiques du processus étudié.



Les cinétiques enzymatiques réelles sont généralement très complexes et difficiles à étudier. Ceci est dû en partie au fait que les processus comportent souvent plusieurs étapes successives couplées. L'équation de Michaelis-Menten offre toutefois une possibilité d'analyse simplifiée des réactions, ce qui est appréciable.

FOCUS L'état de transition

Le concept d'état de transition est fondamental pour l'étude de la cinétique d'une réaction puisque la vitesse du processus est liée à l'énergie d'activation E_A par la loi d'Arrhenius, ou toute loi équivalente, de la forme : k(vitesse) = $C \cdot \exp(-E_A/RT)$.



Or, dans ce diagramme, le tracé de la courbe d'énergie et la coordonnée de réaction sont purement conceptuels. Dans une molécule réelle, l'énergie dépend des positions de tous les atomes. Notons-les x_i pour simplifier. Le problème posé est le suivant : supposons que nous puissions calculer l'énergie du système pour toutes les valeurs des x_i : serions-nous alors capables de caractériser l'état de transition et l'énergie associée ? Nous allons effectuer un bref examen des notions de topologie utilisée pour l'étude des courbes mathématiques dans l'espace à N dimensions.

Le maximum et le minimum d'une courbe

Considérons le cas général, où l'énergie est fonction des coordonnées spatiales x_i : $E = f(x_i)$. En chaque point extrême, maximum ou minimum, la dérivée pour toutes les coordonnée est nulle: $\partial f(x_i)/\partial x_i = 0$ (ceci correspond à la définition du **gradient**). Pour distinguer un minimum (point bas) d'un maximum (point haut), nous faisons appel à la courbure de la courbe définie par l'ensemble des dérivées secondes : $\partial^2 f(x_i)/\partial x_i \partial x_j$ (ceci correspond à la définition du **hessien** de la fonction). En nous référant pour simplifier à une seule coordonnée q_i, si cette dérivée seconde est positive, nous sommes à un minimum, si elle est négative, nous sommes à un maximum.

L'exemple du ressort

Les définitions mathématiques précédentes sont clairement illustrées par l'exemple d'un ressort en mouvement. Son énergie potentielle, où x mesure l'écart par rapport à la distance d'équilibre est : $E_{pot} = ½\,kx^2$ où *k est la constante de force* (de rappel) du ressort. Le gradient est égal à $\partial E_{pot}/\partial x = kx$. Pour x = 0 (équilibre) le gradient est nul. La dérivée seconde $\partial^2 E_{pot}/\partial x^2 = k$. La constante de force peut donc être déduite de la dérivée seconde, et, de là, il est possible de remonter à la fréquence de vibration à l'aide de l'équation $\nu = 1/2\pi\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ où μ est la masse réduite.

Le cas simple du ressort peut être généralisé au cas de $E = f(x_i)$. Pour un minimum, toutes les dérivées premières sont nulles et les dérivées secondes positives. Toutes les fréquences sont alors réelles. Pour un maximum, toutes les dérivées premières sont nulles, mais au moins une dérivée seconde est négative. Cela signifie que la constante de force associée est négative et que la fréquence qu'on en déduit est imaginaire ! Il est toujours possible de la calculer, mais non de l'observer : l'état de transition n'est pas directement observable, même si son existence ne peut être mise en doute. C'est le grand paradoxe de cette théorie : il est possible de calculer l'énergie de l'état de transition, tout en sachant qu'il n'est pas observable.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

8.1 La constante de vitesse d'une réaction est liée à l'énergie d'activation :

❑ **a.** selon une loi linéaire
❑ **b.** selon une loi quadratique
❑ **c.** selon une loi exponentielle

8.2 Approximativement, en augmentant la température d'une réaction de 100 °C :

❑ **a.** on augmente la vitesse de réaction d'un facteur 1 000
❑ **b.** l'augmentation de vitesse dépend de l'énergie d'activation
❑ **c.** on augmente la vitesse d'un facteur 10

8.3 Dans une suite de réactions consécutives, l'étape lente :

❑ **a.** est celle qui a la plus faible énergie d'activation
❑ **b.** est la dernière réaction
❑ **c.** est l'étape qui a la plus forte énergie d'activation

8.4 Dans un milieu où le solvant est en excès :

❑ **a.** la constante de vitesse suit l'ordre exact
❑ **b.** la constante de vitesse suit un ordre apparent
❑ **c.** la constante de vitesse est indépendante du solvant

8.5 Une réaction du premier ordre a une cinétique :

❑ **a.** qui dépend des concentrations initiales
❑ **b.** qui ne dépend pas des concentrations initiales
❑ **c.** où seul le rapport $[A]/[A_0]$ dépend du temps

8.6 Dans une cinétique du deuxième ordre :

❑ **a.** le graphe $1/[A] = f(t)$ est linéaire
❑ **b.** le graphe $1/[A] = f(t)$ est du second degré, parabolique
❑ **c.** le graphe $1/[A] = f(t)$ est logarithmique

8.7 La catalyse industrielle utilise principalement :

❑ **a.** des catalyseurs gazeux
❑ **b.** des catalyseurs à base de métaux et d'oxydes métalliques
❑ **c.** des catalyseurs du type enzymatique

8.8 L'équation de Michaelis-Menten :

❑ **a.** repose sur la variation exponentielle des vitesses en fonction de T
❑ **b.** repose sur un équilibre entre l'enzyme et le substrat
❑ **c.** postule que le substrat est en quantité infime devant l'enzyme

Réponses

8.1 **c**.

8.2 **b**. La vitesse et l'énergie d'activation sont liées par la loi d'Arrhenius.

8.3 **c**. Plus l'énergie d'activation est forte, plus la réaction est lente.

8.4 **b**. La concentration du solvant entre dans la constante de vitesse apparente.

8.5 **c**. La loi est du type $[A]/[A_0] = e^{\left(-E_A/RT\right)}$

8.6 **a**. Le graphe est linéaire.

8.7 **b**. Les catalyseurs les plus employés sont à base de métaux de transition (catalyse homogène) ou de métaux et d'oxydes (catalyse hétérogène).

8.8 **b**. Cette condition permet les calculs ultérieurs.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 501).

8.1 Soit une réaction du premier ordre A → B, dont le temps de demi-vie est $t_{1/2}$. Comparer ce temps à t_1, temps nécessaire pour que 0,1 % de A ait disparu.

8.2 La demi-vie du $^{226}_{88}Ra$ est 1 590 ans.

a) Calculer la constante de désintégration k.

b) Quelle fraction de Ra, exprimée en pourcentage, s'est décomposée en un an ?

8.3 Dans cet exercice, la demi-vie du ^{14}C est prise égale à 5 460 ans. Un échantillon de bois frais donne 15,3 décompositions par gramme de carbone, par minute. Un échantillon ancien de même masse, préservé de l'air ambiant, donne 5 décompositions par minute. Quel est son âge ?

8.4 La concentration d'un composé A, notée [A] en mol · l^{-1} en fonction du temps mesuré en secondes, donne :

t (s)	0	10	20	30	40
[A]	1,00	0,61	0,37	0,22	0,14

Calculer la constante de vitesse en faisant l'hypothèse que la réaction est du premier ordre. Il est recommandé de s'aider d'un graphe.

8.5 Quand il est stocké à température ambiante, un vaccin A se détériore rapidement. On définit les mesures en unités de substance active, proportionnelles à la concentration du vaccin dans un volume donné, ou une masse de référence. Nous avons les mesures suivantes, en semaines, obtenues à 25 °C :

t (semaines)	0	2	5	10	15	20
Unités de A	10 000	6 900	3 875	1 328	400	170

a) Calculer le temps de demi-vie du vaccin en prenant l'hypothèse que le processus de dégradation est du premier ordre en vaccin. (Il est pratique mais pas indispensable de s'aider d'un graphe).

b) À 0 °C, le temps de demi-vie est de 70 semaines. Calculer l'énergie d'activation du processus de dégradation selon Arrhenius. On prendra 0 °C = 273 K et R = 8,314 J · mol^{-1} · K^{-1}.

8.6 À la température du corps (37 °C), un composé A peut donner lieu à deux réactions compétitives :

A → B, constante de vitesse k_1, énergie d'activation E_1

A → C, constante de vitesse k_2, énergie d'activation E_2

Quel doit être l'écart énergétique $\Delta E = E_1 - E_2$ pour que l'on ait $k_1 = 10\,000\, k_2$? On prendra R = 8,314 J · mol^{-1} · K^{-1} et 0 °C = 273 K.

8.7 Au cours d'une réaction biologique, une liaison C–H est rompue. Expliquer graphiquement ce qui se passe si l'on remplace H par D. Comparer les deux vitesses de réaction. Rappelons que la fréquence de vibration de C–H est de la forme :

$$\nu(\mathrm{CH}) = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

où k est indépendant de la masse des partenaires et μ est leur masse réduite :

$$\mu = m_1 m_2/(m_1 + m_2).$$

Chapitre 9

Les méthodes d'analyse



Objectifs

Ce chapitre introduit les principales techniques d'analyse utilisées dans les laboratoires de contrôle et d'analyse.

Les spectroscopies usuelles (fiches 165 à 171) sont les plus utilisées en routine. À l'exception des spectroscopies de masse, d'absorption et d'émission de flamme, ces méthodes permettent de caractériser les molécules sans les détruire. La spectroscopie UV met en jeu l'excitation des électrons de valence. Les spectroscopies infrarouge (IR) et Raman correspondent à l'excitation de niveaux de basse énergie de vibration et de déformation des molécules. La résonance magnétique nucléaire (RMN), très employée, met en jeu les propriétés magnétiques des atomes. Cette méthode est également largement appliquée en médecine par le biais de l'imagerie de résonance magnétique (IRM).

Les techniques de chromatographie, d'électrophorèse et de polarimétrie (fiches 172 à 175) sont d'un emploi très facile et sont utilisées pour l'analyse des produits formés au cours d'une réaction ou bien comme technique préparative à plus grande échelle. La chromatographie en phase gazeuse est particulièrement précise et permet l'analyse des composés pouvant être vaporisés. Cette limitation en restreint l'usage en biologie où des techniques différentes de chromatographie (plaque, colonne, papier) sont utilisées. L'électrophorèse et la polarimétrie sont employées pour l'étude des produits naturels.

Les bonus web sur www.chimie-generale.net

- Testez vos connaissances sur ce chapitre avec le quiz en ligne corrigé et commenté !
- Retrouvez des photographies d'appareils de mesure prêtées par la firme JEOL.
- Retrouvez un focus supplémentaire sur la microscopie par effet tunnel.

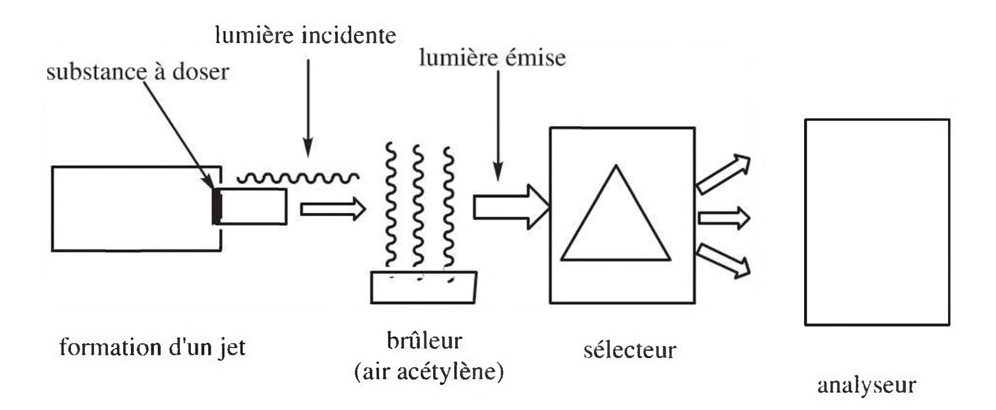


Les spectroscopies d'absorption atomique et d'émission de flamme

Ces deux spectroscopies permettent de détecter des traces d'atomes généralement contenus dans des solides très difficiles à mettre en solution : en particulier les métaux, les alliages, les céramiques, les minéraux les plus variés. Elles permettent également de doser les métaux présents dans des substances provenant du vivant (os, dents, oxygénation du sang). Elles sont de plus en plus utilisées pour l'étude des milieux naturels (sciences écologiques) et dans l'analyse de l'atmosphère. Des étalonnages préalables permettent l'analyse rapide des échantillons de composition inconnue.

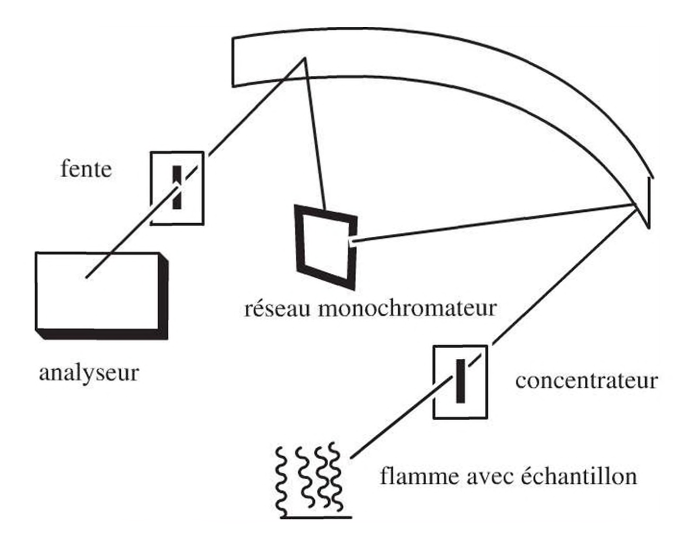
1. La spectroscopie d'absorption atomique de flamme (SAA)

Un rayonnement lumineux monochromatique d'intensité connue et dont la longueur d'onde est déterminée est envoyé sur un échantillon de matière (atomes) porté par une flamme à haute température. Cette flamme, généralement composée d'un mélange air-acétylène, à une température de l'ordre de 2 000 à 3 000 K, sert de dispositif d'atomisation. L'intensité de l'absorption transmise suit la loi de Beer-Lambert et dépend du nombre d'atomes absorbant la lumière (voir § 3). Le principe en est donné dans la figure suivante.



2. La spectroscopie d'émission atomique de flamme (EF)

Une flamme ou un plasma à haute température permettent de vaporiser et de décomposer l'échantillon (schéma suivant). Les atomes excités thermiquement émettent et l'on observe leurs spectres de raies. L'étude de ces spectres permet une étude qualitative quant à la nature des atomes constituants l'échantillon étudié et, également, une analyse quantitative du nombre d'atomes, en fonction de l'intensité des raies. Des étalonnages préalables sont généralement effectués pour faciliter l'analyse des spectres obtenus.



3. La loi de Beer-Lambert

Les deux techniques précédentes sont très proches dans leur principe et diffèrent essentiellement quant à la nature des dispositifs expérimentaux. Les valeurs de l'intensité de l'absorption, dans le cas de la SAA, ou de l'intensité lumineuse dans l'EF, sont liées à la concentration des éléments présents dans la flamme. La détection des raies observées suit la loi de Beer-Lambert qui est très générale et utilisée pour de très nombreux phénomènes d'absorption et d'émission lumineuse. Soit I_0 l'intensité de la source lumineuse et I l'intensité mesurée après passage dans l'échantillon. Nous avons $\log(I_0/I) = \alpha \ell c$, où α est un coefficient d'absorption spécifique de la substance, ℓ est le trajet parcouru par la lumière et c la concentration du composé étudié.

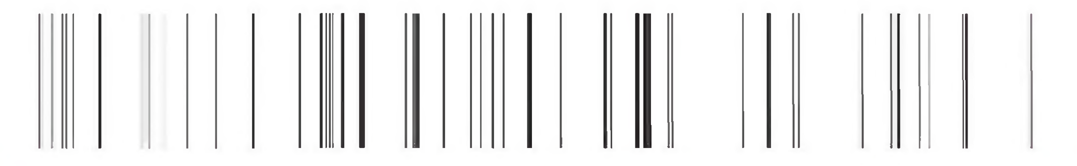
Exemple

Les exemples de spectres de flamme du plomb et du mercure (ci-dessous, à même échelle) permettent de montrer comment chaque élément possède sa « signature » et peut être détecté.

Spectre du plomb



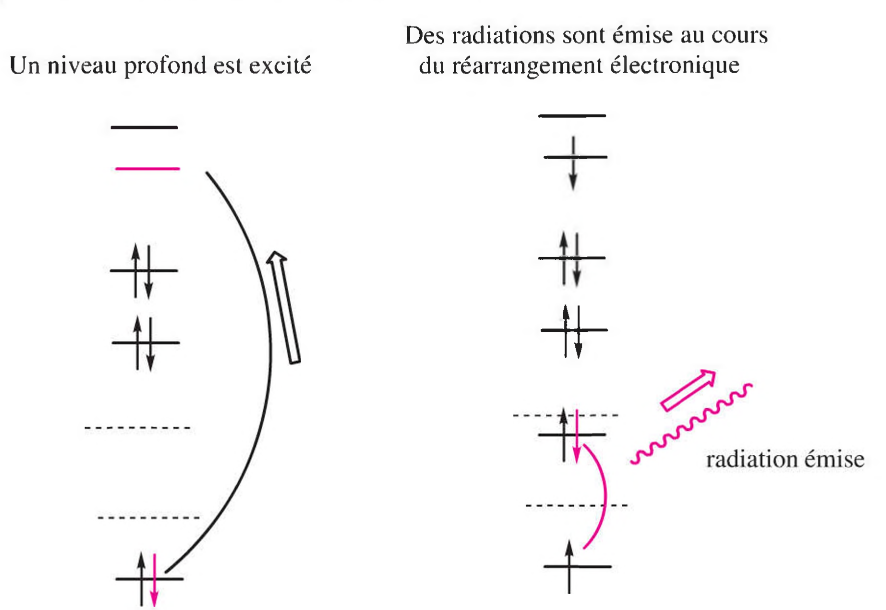
Spectre du mercure





La fluorescence X

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques de courte longueur d'onde (de 10^{-4} m à quelques nanomètres). Ce rayonnement permet de déterminer la composition chimique d'une substance à partir de l'analyse des réarrangements électroniques des couches profondes de ses atomes constituants.



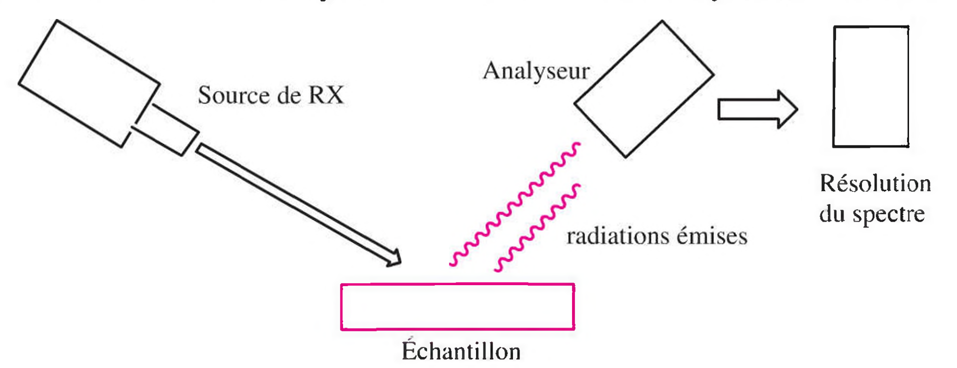
1. Fluorescences X primaire et secondaire

Lorsqu'un électron d'un niveau profond est extrait il conduit à un état excité de haute énergie et de très courte durée de vie.

Si l'électron revient à sa situation de départ, nous observons le phénomène de **fluorescence primaire**.

Un second phénomène est généralement observé : le système électronique excité, hautement instable, se réarrange par des cascades de changements électroniques très rapides. Par ce processus, les électrons des couches intermédiaires viennent, en se réarrangeant, combler la lacune créée dans la couche profonde. Au cours de ce processus, appelé **fluorescence secondaire** des radiations sont émises. Ces dernières sont caractéristiques de l'élément excité, elles sont d'énergie moindre que celles qui correspondent à l'énergie primaire absorbée et peuvent être aisément distinguées.

Le schéma suivant décrit la façon dont un échantillon est analysé selon cette technique.



2. Longueurs d'onde typiques des éléments usuels

Les longueurs d'onde suivantes, données en nm, sont généralement notées K_α et K_β car elles correspondent à l'excitation initiale d'un électron de la couche K.

Élément	B	C	N	O	F	Ne	Na	Mg	Al	Si
Longueur d'onde	6,76	4,47	3,16	2,36	1,83	1,47	1,19	0,99	0,83	0,71

Élément	P	S	Cl	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
Longueur d'onde	0,62	0,54	0,47	0,27	0,25	0,23	0,21	0,19	0,17	0,14

3. Intérêt de cette technique

Il existe des appareils de mesure portables d'utilisation très pratique pour détecter les éléments au cours de mesures préliminaires. On l'utilise par exemple pour la détection de traces de plomb dans les peintures ou dans les minéraux. Les géologues utilisent également ce type d'appareil pour l'analyse rapide des échantillons. Des mesures quantitatives précises nécessitent des calibrages préalables et ne peuvent être effectuées que sur des appareils plus élaborés, au laboratoire.



Il faut noter que cette technique ne détruit pas significativement l'échantillon examiné et peut donc être utilisée pour l'analyse des œuvres d'art.



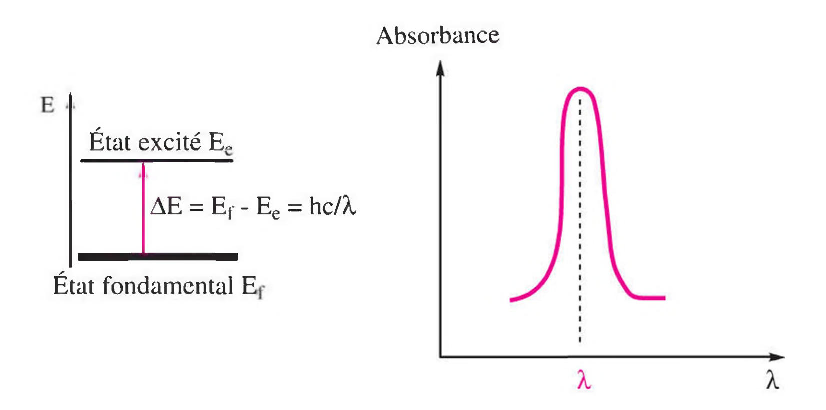
La spectroscopie d'absorption dans le visible et dans l'ultraviolet (UV)

La spectrométrie d'absorption moléculaire dans le domaine ultraviolet (UV), de 185 nm à 380 nm environ, et visible (VIS), de 380 nm à 750 nm environ, est une technique courante de contrôle et d'analyse des composés chimiques. Elle permet d'étudier des molécules, des ions et des polymères qui absorbent le rayonnement électromagnétique dans ces domaines de longueur d'onde.

1. Principe de l'absorption UV-visible

L'absorption de la lumière UV-VIS par un échantillon de matière est liée aux transitions électroniques susceptibles de se produire entre différents niveaux d'énergie. À l'état fondamental, un électron absorbe une radiation d'une énergie E lui permettant d'atteindre un niveau d'énergie supérieur (état excité). L'écart énergétique ΔE entre ces deux états est relié à la longueur d'onde de la transition λ par la relation $E = hc/\lambda$ (h constante de Planck et c vitesse de la lumière) comme montré dans le schéma suivant. Le retour à l'état fondamental se produit par émission d'une radiation (fluorescence) ou par dissipation de chaleur. En général, les polyènes et les composés aromatiques absorbent dans l'UV proche. Les polyènes hautement insaturés absorbent dans le visible, comme par exemple le carotène qui possède une couleur rouge orangée très intense.

En spectroscopie d'absorption moléculaire, l'absorption d'un quantum d'énergie variable dépend de la nature de la molécule examinée et permet de caractériser son système insaturé. La mesure de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde incidente constitue le spectre d'absorption de la molécule (schéma suivant).



2. Le spectrophotomètre

La lumière polychromatique de la source est focalisée sur la fente d'entrée d'un monochromateur qui transmet sélectivement une bande étroite de lumière qui traverse l'échantillon à étudier et un échantillon de référence. Le monochromateur fait varier régulièrement la lumière monochromatique transmise. Les molécules absorbent (absorption) ou réémettent (transmission) de la lumière qui est ensuite analysée par le détecteur.

référence

émetteur

échantillon

spectre (imprimante)

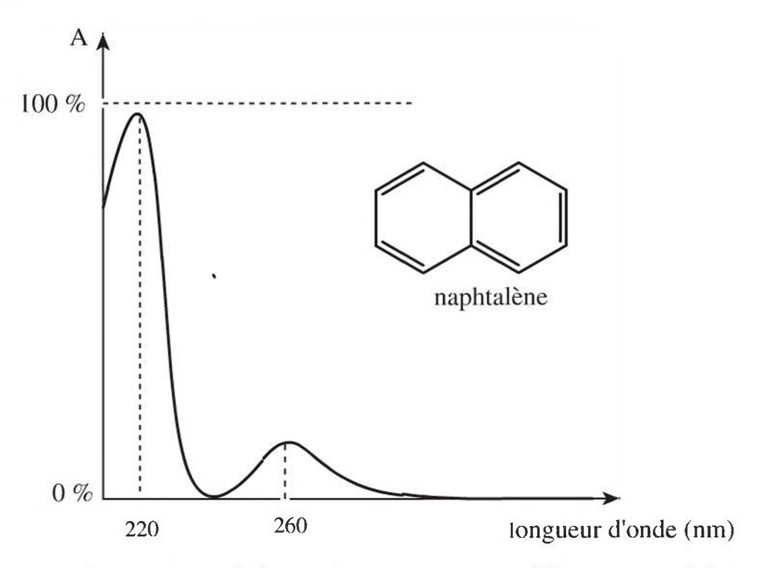
analyseur

Dans un spectre d'absorption, l'absorption A se définit comme la valeur négative du logarithme du quotient I_0 (intensité initiale) sur I (intensité après absorption) : $A = \log I/I_0$. Dans un spectre en transmission, on mesure à l'opposé la transmittance T définie par : $T = -\log I/I_0$ d'une solution en pourcentage de lumière incidente, en fonction de la longueur d'onde.

Exemple

Spectre d'absorption UV du naphtalène

Le naphtalène absorbe fortement en UV autour de 220 nm (forte absorption) et 260 nm (faible absorption).



Une fois que ces deux zones d'absorption sont convenablement repérées et étalonnées, par exemple en solution, il est possible de doser le naphtalène dans un mélange. Sa caractérisation est également aisée par simple lecture du spectre.


Exercice 9.3



La spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est l'une des méthodes les plus aisées à mettre en œuvre. Son domaine d'application est pratiquement universel et résulte largement des progrès de l'appareillage, tant dans la production de lumière par laser que dans la précision des détecteurs.

1. Principe de l'absorption infrarouge



Examinons pour simplifier une molécule diatomique. Il est possible de montrer que la fréquence de vibration de la molécule obéit à la loi de quantification :

Fiche 18

$\nu = \nu_0(n + 1/2)$, $n = 0, 1, 2$, etc. La fréquence ν est obtenue à partir de la constante de force k et de la masse réduite du vibrateur, $\mu = (m_1 m_2/(m_1 + m_2)$, selon $\nu = \dfrac{1}{2\pi}\sqrt{\dfrac{k}{\mu}}$.

Lorsque les atomes se déplacent au cours d'une vibration périodique, la variation de la distribution électronique crée un dipôle oscillant. Ce dernier peut alors entrer en résonance avec la composante du champ électrique de la lumière incidente de même fréquence et absorber un photon. Ce phénomène se généralise au cas d'une molécule quelconque.

L'absorption d'énergie lumineuse par une molécule, dans un domaine allant de 0,8 à 500 µm, est due aux vibrations et déformations mécaniques des atomes ou groupements fonctionnels.

Pour décrire les coordonnées des N atomes composant une molécule il faut $3N$ coordonnées dans l'espace, correspondant à $3N$ degrés de liberté possibles. Toutefois il faut noter qu'il n'existe seulement que $3N - 6$ possibilités de mouvements indépendants car trois mouvements de translation dans la même direction déplacent le centre de gravité (translation en bloc) sans changer la molécule et trois autres mouvements de rotation autour du centre de gravité provoquent sa rotation en bloc et la laissent aussi inchangée.

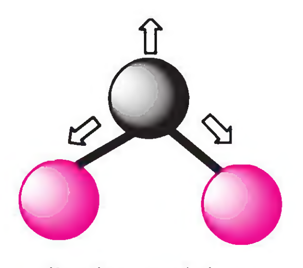


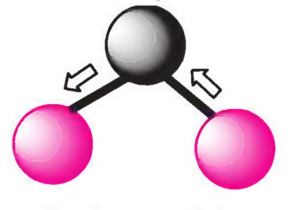
Il existe $3N - 6$ modes de vibrations indépendants pour une molécule quelconque et seulement $3N - 5$, pour les molécules linéaires.

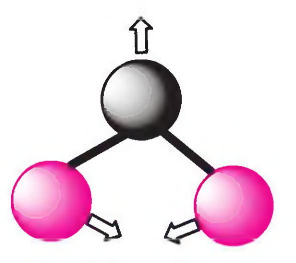
Ces mouvements apportent à la molécule isolée, une énergie mécanique totale E_{Tot} qui se décompose en trois énergies indépendantes : E_{vib}, énergie de vibration, E_{Rot}, énergie de rotation et E_T, énergie de translation : $E_{Tot} = E_{vib} + E_{Rot} + E_T$.

2. Étude d'une molécule triatomique A_3

Une molécule non linéaire, constituée de trois atomes, possède $3 \times 3 - 6 = 3$ modes de vibration indépendants qui se décomposent en une vibration symétrique, une vibration asymétrique et une vibration de déformation (figure suivante).


vibration symétrique


vibration asymétrique


déformation

Fiche 168

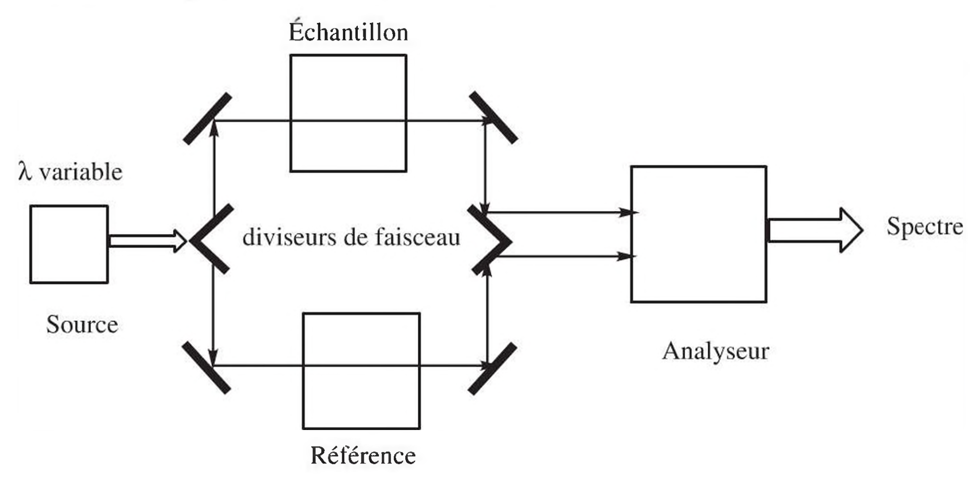
QCM

Exercices

Le balayage de l'ensemble des vibrations d'une molécule, obtenu en faisant varier λ, permet d'obtenir le spectre des vibrations moléculaires, dont l'analyse permet de caractériser les différents types de liaisons présents.

Dans un spectromètre IR (voir schéma), l'absorption de la lumière par l'échantillon, variant suivant la longueur d'onde de la source lumineuse, permet l'obtention du spectre d'absorption. Les spectres ne sont pas présentés en fonction de la longueur d'onde λ mais en fonction du nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ exprimé en cm^{-1} en abscisses et l'on porte en ordonnées le quotient de l'intensité de la radiation incidente (I_0) sans échantillon et l'intensité de la radiation transmise (I) avec l'échantillon. Ce quotient appelé absorbance (A) est associé à la densité optique ou transmittance (T) présentée sous forme de pourcentage. Il est défini par : $A = -\log T = \log(I_0/I)$. Un nombre d'onde élevé est associé à une énergie de vibration élevée. Par exemple, les vibrations associées à des doubles ou triples liaisons ont un nombre d'onde élevé.


Fiche 167



3. Quelques nombres d'onde d'absorption usuels

Les absorptions suivantes (en cm^{-1}) se retrouvent dans un grand nombre de molécules :

Groupe	C–H	C–C	C=C	C≡C	C=O	C≡N	O–H	N–H
Fréq. (cm^{-1})	2 960	900	1 650	2 050	1 700	2 100	3 680	3 350


Exercices 9.1, 9.2



La spectroscopie Raman

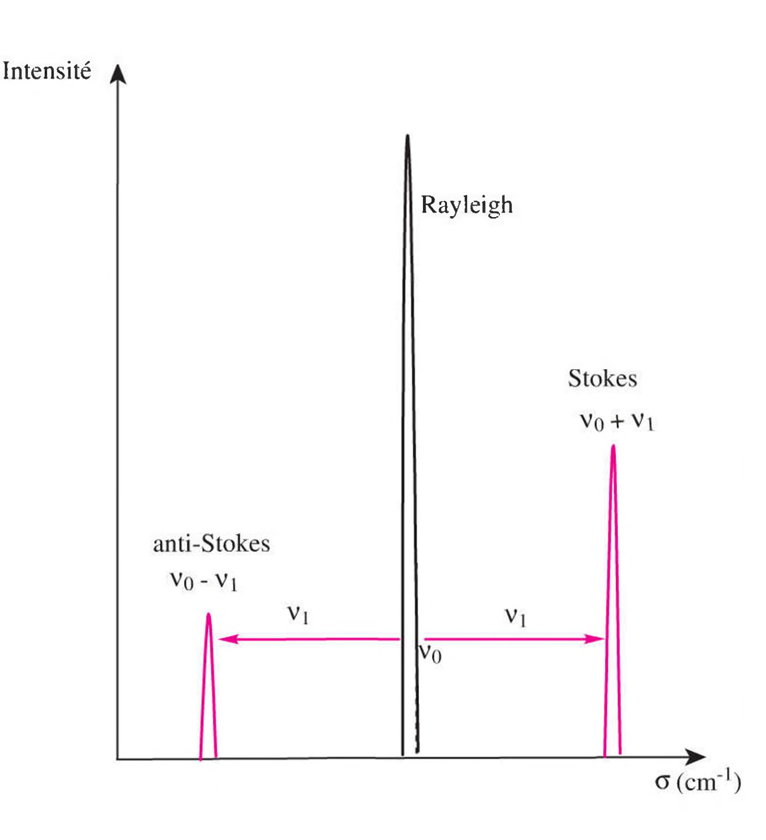
Cette spectroscopie est généralement associée à la spectroscopie IR, et utilisée de manière complémentaire. Leurs domaines d'applications sont pratiquement identiques. Toutefois la spectroscopie Raman repose sur des prémisses différentes de celles de la spectroscopie IR.

En spectrométrie Raman, les photons d'une radiation lumineuse monochromatique incidence de type laser peuvent :

- Entrer en collision élastique avec l'échantillon, conduisant à la diffusion Rayleigh (sans perte d'énergie). La radiation incidente est diffusée sans changement de longueur d'onde (réémission de la lumière excitatrice). Ce processus est généralement majoritaire.
- Interagir avec l'échantillon au cours de collisions inélastiques avec perte d'énergie ou gain d'énergie. Si les photons diffusés ont absorbé de l'énergie nous observons un rayonnement appelé **rayonnement Stokes**. En revanche, si les photons diffusés ont cédé de l'énergie, nous avons un **rayonnement anti-Stokes**. Ces deux types de diffusion qui portent le nom de **diffusion Raman**, sont beaucoup plus faibles que la diffusion Rayleigh.

Les raies de type Stokes et anti-Stokes sont disposées symétriquement par rapport à la raie de type Raleigh et d'intensité moindre. Les raies anti-Stokes sont généralement d'intensité plus faible que les raies Stokes.

La variation d'énergie observée sur les photons diffusés nous renseigne sur les niveaux énergétiques de rotation et de vibration de la molécule concernée. Le spectre de diffusion Raman se présente sous la forme de raies d'émission réparties de part et d'autre de la raie Rayleigh.

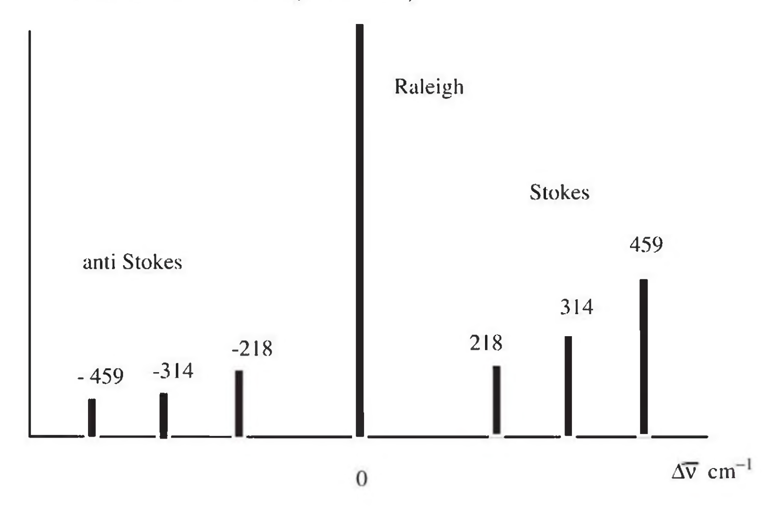


1. Le spectromètre Raman

Un spectromètre Raman se distingue d'un spectromètre IR par la nature de la source lumineuse, puisque cette fois-ci, il faut une source monochromatique intense de longueur d'onde fixe. Un laser est employé comme source lumineuse. Les échantillons étudiés peuvent être dans différents états physiques (solide, liquide, gazeux). La lumière monochromatique est envoyée sur l'échantillon à étudier, la lumière diffusée par cet échantillon est sélectionnée en longueur d'onde par un monochromateur. Une cellule photoélectrique produit un courant qui est amplifié et représenté sur le spectrogramme par l'intensité (I). Les bandes observées étant symétriques par rapport à la bande Rayleigh, seule une partie du spectrogramme est généralement étudiée (la partie dite « Stokes »).

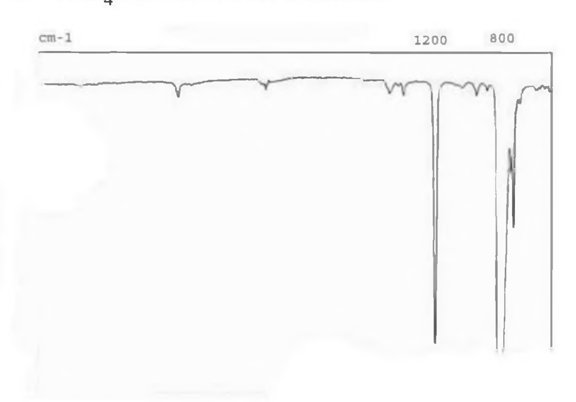
2. Le spectrogramme Raman

Dans la figure suivante, nous avons reproduit de manière simplifiée le spectre de la molécule de tétrachlorure de carbone (CCl_4). La fréquence des raies de type Stokes et anti-Stokes est disposée symétriquement par rapport à la raie Raleigh prise comme référence (ordonnées en nombre d'onde, en cm^{-1}).



3. Comparaison entre un spectre Infrarouge et Raman

Ces deux spectroscopies sont souvent associées de manière complémentaire. À titre indicatif le spectre IR de CCl_4 est donné ci-dessous.



La molécule CCl_4 absorbe très peu en IR du fait de sa haute symétrie, mais on constate que son spectre diffère beaucoup du spectre Raman. En combinant les deux informations, il est possible de remonter aux propriétés structurelles de la molécule.



La spectroscopie de masse

1. Principe de la méthode générale

À la différence des méthodes de spectroscopie moléculaire (UV-Visible, IR, RMN) basées sur les niveaux d'énergie quantifiés d'une molécule, la spectroscopie de masse utilise un processus d'ionisation global qui scinde la molécule en fragments neutres ou ionisés. Les ions formés sont séparés en fonction du rapport masse/charge (m/Z) par un champ électrique ou magnétique.

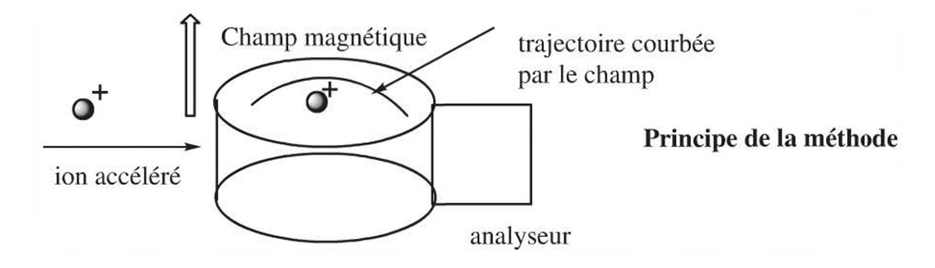
La spectroscopie de masse s'articule en plusieurs étapes :

1. Injection et vaporisation de l'échantillon.
2. Fragmentation de l'échantillon à étudier sous l'effet de chocs électroniques avec production d'ions.
3. L'analyseur sépare les ions en fonction du rapport masse/charge.
4. Enregistrement et analyse de l'abondance relative des fragments. Cette analyse fournit le spectre de masse du composé étudié. L'ion le plus abondant est défini comme ayant une abondance relative de 100 %.

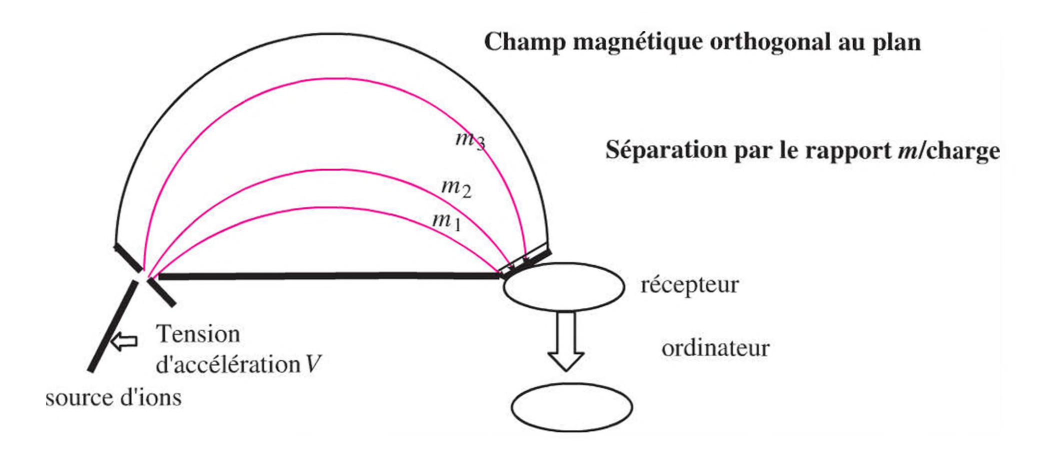
Dans la spectrométrie de masse classique, par chocs électroniques et focalisation magnétique des ions formés, l'ionisation de molécules se fait à l'état gazeux par des électrons ayant une énergie de l'ordre de 70 eV. Cette énergie est très supérieure aux énergies de liaison et produit de nombreux fragments résultant de leur cassure et permet de caractériser le composé étudié. Selon la structure de la molécule, des fragments caractéristiques chargés positivement sont formés. Le processus de fragmentation est très rapide. Une fois que les liaisons les plus faibles ont été rompues, les fragments formés sont très rapidement emportés et séparés et ils ne donnent alors lieu qu'à des réarrangements secondaires, nécessitant peu d'énergie. Le pic de masse moléculaire correspond à l'ionisation de la molécule sans fragmentation.

2. Analyse des ions

La trajectoire d'une particule chargée dans un champ magnétique dépend du champ magnétique appliqué et de la courbure du tube analyseur. Il s'établit un équilibre entre la force magnétique agissant sur le fragment ionisé et la force centrifuge. En faisant varier la valeur du champ magnétique B ou la valeur du potentiel V, les ions formés par ionisation sont dispersés selon leur masse et leur charge. La masse exacte du composé et les pourcentages isotopiques de chaque atome peuvent être également déterminés.

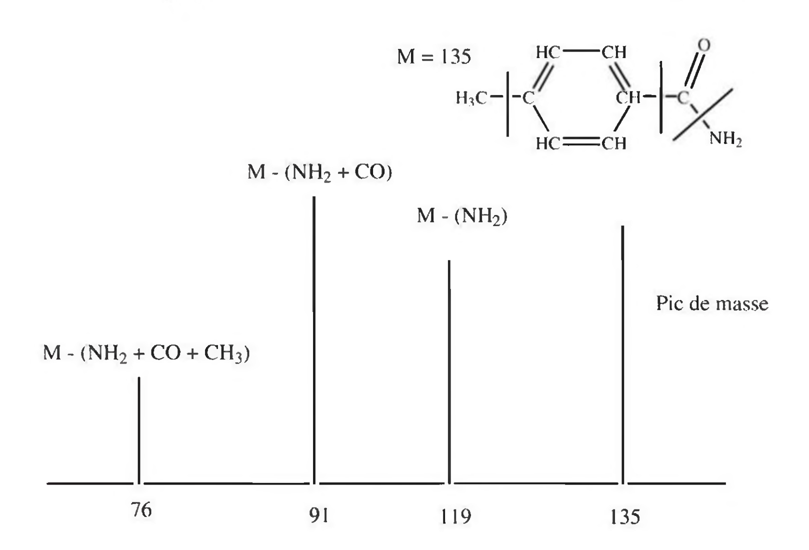


Principe de la méthode



Exemple

L'amide aromatique de masse molaire 135 (figure) conduit à trois ruptures typiques. La première est celle du fragment NH_2, puis celle du fragment CO, enfin celle de CH_3. Le fragment restant C_6H_4 (masse 76) est stable et ne se fragmente pratiquement pas.



Les masses molaires ont été arrondies pour simplifier. Nous avons également simplifié le spectre en ne reportant pas les différents pics dus aux différents isotopes des atomes constituants.



La résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est la technique spectroscopique la plus employée à l'heure actuelle pour l'analyse fine des composés organiques. Ses applications sont multiples, en chimie pour l'élaboration de structures chimiques et dans le domaine médical avec l'imagerie par résonance magnétique (IRM).

1. Principe de la méthode

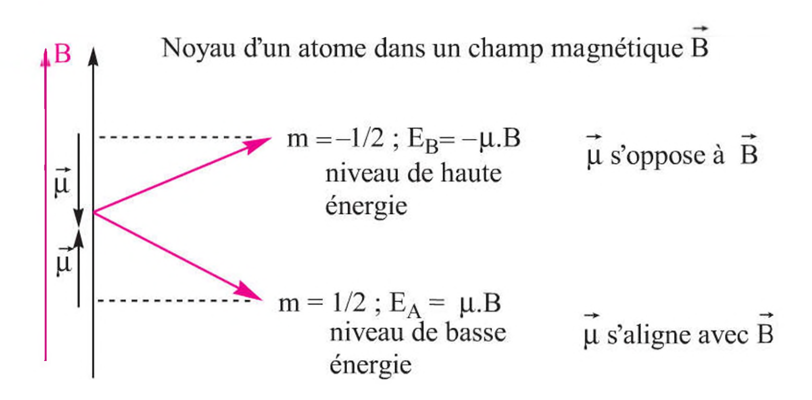
Dans les atomes, les noyaux sont chargés positivement. La rotation de cette charge positive autour de l'axe nucléaire induit l'apparition d'un dipôle magnétique μ aligné avec cet axe. Les valeurs de ce moment magnétique sont associées au spin nucléaire S, selon la relation $\mu = \gamma S$ (γ est le rapport gyromagnétique). La spectroscopie de RMN, est associée à l'existence d'un spin nucléaire non nul.

• **Conditions sur le spin nucléaire** Pour connaître les différentes valeurs possibles de S, il suffit de se reporter au nombre de masse A et au numéro atomique Z selon les règles suivantes :

1) A et Z sont pairs, S = 0 (par exemple : ^{12}C ; ^{16}O) ;
2) A est pair et Z est impair, S est entier : (par exemple ^{2}H avec S = 1 ; ^{10}B avec S = 3) ;
3) A est impair et Z est pair ou impair, S est de ce fait demi-entier (par exemple ^{1}H avec S = 1/2 ; ^{23}Na avec S = 3/2).

Ainsi, aux noyaux possédant un nombre impair de protons ou de neutrons est associé un moment magnétique μ et la spectroscopie RMN est possible.

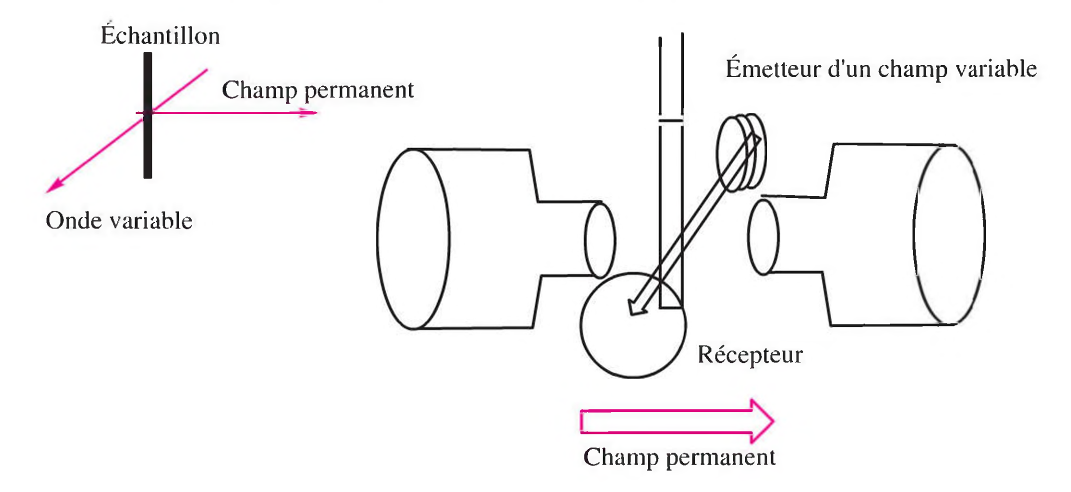
• **Étude du cas S = ½** En présence d'un champ magnétique $\vec{B}$, le moment magnétique $\vec{\mu}$ peut prendre deux valeurs égales de signes opposés $+\vec{\mu}$ et $-\vec{\mu}$ associés à deux nombres quantiques magnétiques : $m = +1/2$ ou $-1/2$.



L'écart $\Delta E = E_B - E_A$ est faible et proportionnel au champ magnétique B appliqué. Les noyaux dans l'état E_A peuvent absorber un photon pour passer dans l'état E_B. La fréquence associée est donnée par : $h\nu_0 = \Delta E$. Elle est de l'ordre de 150 MHz, soit une longueur d'onde $\lambda_0 = c/\nu_0$ = environ 2 m (domaine des ondes courtes).

2. Appareillage

Le principe du dispositif de RMN découle de l'étude précédente.



Un champ permanent très stable B est imposé à l'échantillon et un champ de fréquence B_v variable est appliqué dans une direction orthogonale. L'absorption de la résonance des noyaux est ensuite analysée dans le récepteur.

Relaxation et déplacement chimique

L'énergie de résonance ΔE est très sensible à l'environnement chimique des noyaux plongés dans le champ B. La RMN consiste à enregistrer les résonances, sous forme d'un signal dont la position sur un spectre est repérée par rapport à une substance de référence. La position relative de ce signal est le déplacement chimique δ (mesuré en ppm).

Noyaux blindés ou déblindés

Au sein d'une molécule, l'environnement électronique et stérique de chaque noyau protège plus ou moins celui-ci de l'effet de B. Si cet effet d'écran est marqué, les noyaux sont dits « blindés » et le champ variable B_v doit être augmenté (champ fort). Si les noyaux résonnent à champ faible, ils sont dits « déblindés ».

3. Présentation d'un spectre de RMN

À partir d'un spectre de RMN, nous obtenons le déplacement chimique mais aussi des structures secondaires dues aux couplages entre les spins de noyaux. L'allure de ces couplages et les surfaces des pics proportionnelles au nombre de protons en résonance permettent des dosages quantitatifs. Le choix d'un composé de référence pour fixer l'origine des résonances est essentiel. Ce composé doit avoir un seul type de proton, et être chimiquement inerte et apolaire. Le tétraméthylsilane (TMS) répond à ces conditions et il est de plus très volatil. Le solvant doit permettre de dissoudre facilement le produit à étudier et ne doit pas comporter de proton. Les solvants souvent utilisés sont CCl_4 ou des solvants deutérés tel $CDCl_3$.


Exercice 9.6



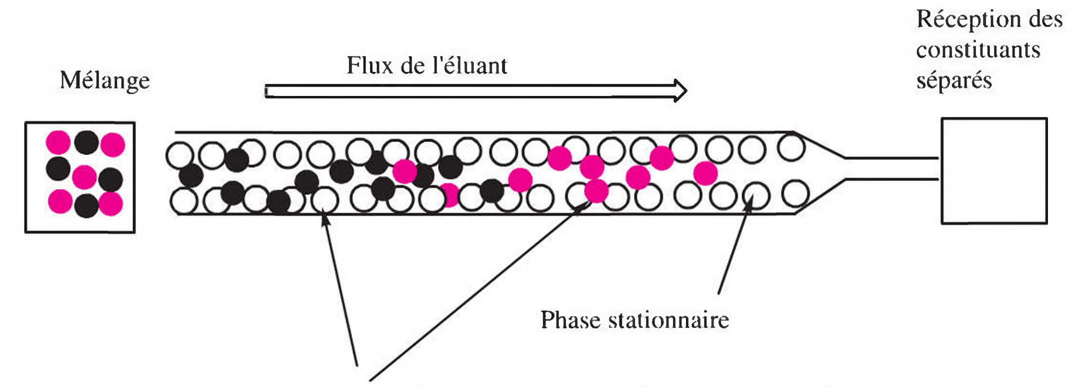
La chromatographie, généralités

La chromatographie est une méthode physique de séparation basée sur la différence d'affinité d'une substance entre deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile. La phase mobile (éluant) entraîne le mélange à séparer et la phase fixe sépare progressivement les constituants selon deux critères :

- leur adsorption et leur désorption successive sur la phase stationnaire,
- leur solubilité différente dans chaque phase.

On récupère à la sortie le mélange de l'éluant et des constituants séparés (schéma).

Un coefficient de partition K est défini par le rapport de la masse de soluté dans la phase stationnaire par unité de volume (ms_{ps}) et de la masse de soluté dans la phase mobile par unité de volume (ms_{pm}). Soit $K = ms_{ps}/ms_{pm}$.



1. Les différentes méthodes chromatographiques

On peut classer les méthodes chromatographiques d'après la nature des phases utilisées ou celle des phénomènes intervenant dans la séparation.

Phases stationnaires

La phase stationnaire peut être solide ou liquide. Différentes sortes de silice ou d'alumine traitées permettent, grâce à leurs propriétés adsorbantes, la séparation des composants des mélanges étudiés. Ces solides sont employés pour remplir une colonne. La chromatographie à haute performance sous pression (HPLC : *High Pressure Liquid Chromatography*) utilise également ce procédé. La phase stationnaire peut aussi être étalée en couche mince sur une plaque de verre, d'aluminium ou sur une feuille de matière plastique ; on parle alors de la chromatographie en couche mince (CCM).

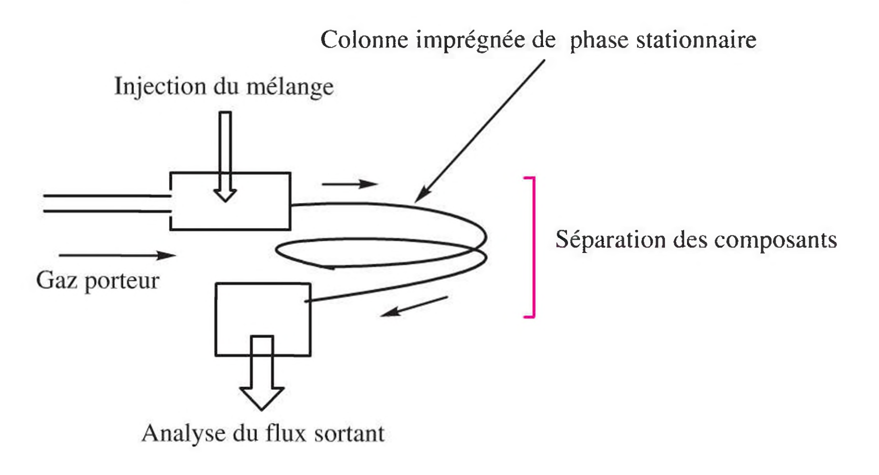
La phase fixe peut aussi être constituée par un liquide imprégnant un support solide ou être greffée sur un support neutre sous la forme d'une chaîne carbonée. Le papier peut être aussi utilisé, la phase fixe est alors formée par l'eau que les molécules de cellulose du papier adsorbent. La phase stationnaire peut également être constituée par un liquide stable, peu volatil, imprégnant un composé granulé poreux. Cette technique est utilisée dans la chromatographie en phase gazeuse.

Phases mobiles

La phase mobile peut être un gaz ou un liquide. Dans le cas d'un gaz, elle est appelée gaz vecteur ou gaz porteur. Ce procédé est utilisé en chromatographie en phase gazeuse. Elle peut également être liquide (par exemple dans les chromatographies sur papier, en couche mince ou sur colonne). La phase mobile est généralement appelée **éluant**.

2. Chromatographie en phase gazeuse

Ce type de chromatographie est l'un des plus précis et des plus courants pour l'analyse des mélanges. Avec des colonnes de fort diamètre, il peut être utilisé pour des séparations de produits très difficiles à isoler. L'analyseur peut aussi être directement couplé à l'injecteur d'un spectrographe de masse, ce qui fait que l'identité de chaque pic peut être déterminée par comparaison avec des substances connues (couplage chromatographie/spectroscopie de masse).



Exemple

La procédure de routine suivante est très utilisée.

Nous désirons suivre la réaction :

$$A + B \rightarrow C + D$$

Dans un premier temps, les réactifs A et B sont testés sur une plaque mince, afin de connaître leurs caractéristiques. À mesure que la réaction progresse, une goutte du milieu est analysée. On y retrouve les composés de départ et deux nouvelles taches (C et D). Si la réaction est totale, au bout d'un certain temps, les taches de A et B ont disparu. Il est ainsi possible de connaître le nombre de composants, de les comparer à des composés connus et mettre au point le mélange éluant optimal.

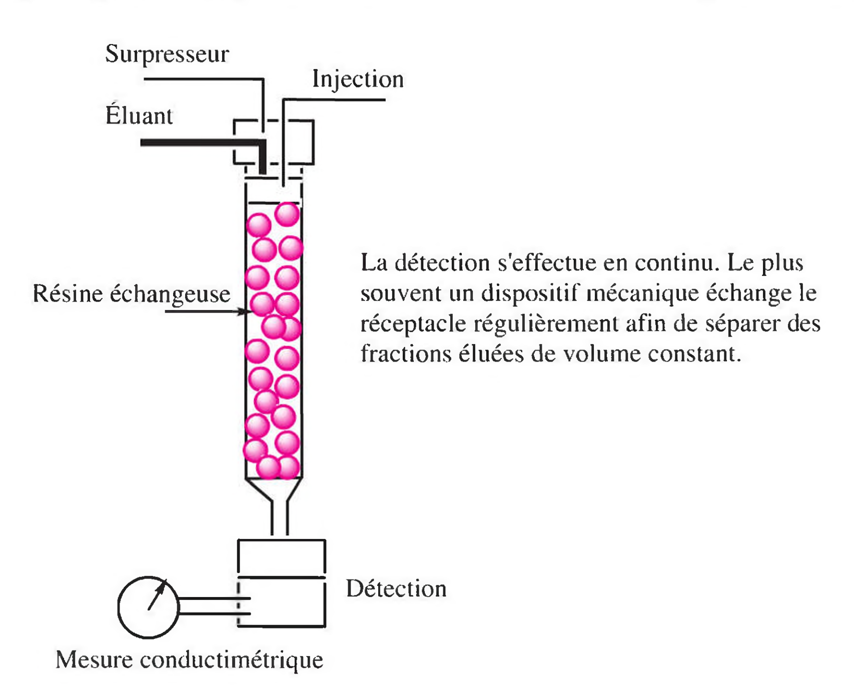
Dans un second temps, une chromatographie sur colonne peut être menée sur le mélange réactionnel final afin de séparer les produits C et D, qui peuvent être ensuite utilisés pour des déterminations ultérieures.


Exercices 9.4, 9.5



La chromatographie ionique (CI)

La chromatographie ionique (CI) ou chromatographie à échange d'ions est la méthode standard de la chimie analytique pour la séparation et le dosage des espèces ioniques ou polaires, organiques et inorganiques, en solution. Elle utilise comme phase stationnaire une résine échangeuse d'anions ou de cations (voir plus loin). La phase mobile ou l'éluant est constituée par un électrolyte le plus souvent aqueux. Le soluté est introduit en tête de colonne et entraîné par l'éluant. Un système de pompe (surpresseur) peut être appliqué à l'ensemble afin de faciliter l'écoulement dans la colonne de séparation. La détection, très sensible, est assurée en continu par conductimétrie en fin d'élution. Le schéma de principe d'un dispositif standard est montré dans la figure suivante.



1. Les résines échangeuses d'ions

Les phases stationnaires sont constituées par des polymères insolubles auxquels sont greffées des parties polaires. On distingue deux grands types de résines.

Résine échangeuse de cations

Au départ, la résine désignée par R^- est « chargée » par des cations C^+ conduisant à la forme neutre R^-/C^+ (C^+ peut être un proton). Si nous faisons passer un éluant capable de solubiliser les ions, contenant un mélange M^+A^- (où M^+ est un cation, métal, ammonium, etc.) et A^- l'anion conjugué, nous avons en chaque point la réaction d'échange :

$$R^-C^+ + M^+A^- \rightleftarrows R^-M^+ + C^+ + A^-$$

La solution finale contient donc le cation échangé C^+ et l'anion A^-. Si deux anions A_1^- et A_2^- sont présents, leur différence d'affinité avec la phase stationnaire permet de les séparer à mesure que l'élution avance.

Résine échangeuse d'anions

Le principe de son fonctionnement est le même que le précédent. Soit R^+ la résine et A^- l'anion associé. Nous avons le processus d'échange suivant

$$R^+A^- + M^+B^- \rightleftarrows R^+B^- + M^+ + A^-$$

Dans le mélange élué nous trouvons donc l'anion A^- et le cation M^+. Comme précédemment, il est possible de séparer différents types de cations à mesure que l'élution avance.

2. Régénération des résines

Une fois que la résine employée a échangé ses ions d'origine, elle est saturée et il faut la régénérer. Cette opération est relativement aisée et consiste à faire passer une solution d'un acide ou d'une base adéquats pour échanger les ions fixés indésirables. Cette opération doit être renouvelée à intervalles réguliers avec les résines destinées à purifier l'eau. Ces résines fournissent de l'eau de qualité variable, souvent appelée « eau permutée » ou encore « eau millipore » où les anions et les cations présents ont été remplacés par H^+ et OH^-, les constituants de l'eau elle-même.

Exemple

Utilisation en biologie

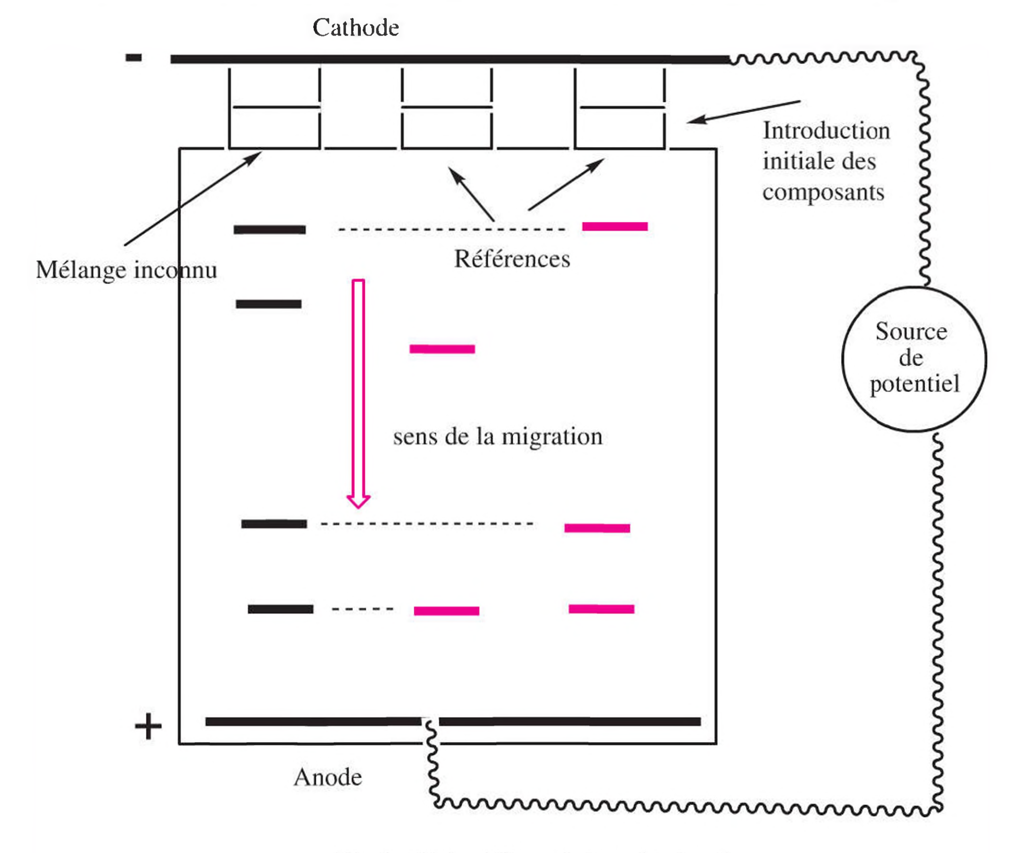
Les protéines comportent de très nombreux sites acides et basiques et dans un milieu tampon donné et il est possible d'accentuer l'une de ces caractéristiques. De même l'ARN et l'ADN présentent des sites basiques susceptibles d'interagir avec des résines de polarité opposée. L'utilisation de la chromatographie à échange d'ions est donc appropriée pour la séparation des différentes espèces. En faisant varier le pH ou la concentration de la phase stationnaire, il est possible de séparer différents types de protéines. Cette méthode est très employée car elle est menée à température ambiante, dans des milieux qui ne détruisent pas les espèces étudiées.



L'électrophorèse

1. Principe de l'électrophorèse

Sous sa forme la plus employée, l'électrophorèse sur gel consiste à séparer des macromolécules à travers les pores d'un gel sous l'effet d'un champ électrique. Cette technique est très employée en biologie pour l'étude des protéines et des acides nucléiques qui sont difficiles à séparer à l'aide des techniques de chromatographie usuelles. Elle peut également être utilisée pour des molécules de plus faible taille, en particulier les acides aminés. Elle est limitée par le fait que les substances étudiées doivent posséder des groupes ionisables (acides ou bases). Le gel baigne dans un milieu ionisant qui fait apparaître des charges sur les composants étudiés. Sous l'effet du champ appliqué, les composants migrent vers le pôle opposé à la charge créée. Cette migration doit se faire à travers les pores du gel, ce qui entraîne une ségrégation en fonction de la taille et éventuellement de la charge (qui dépend du milieu ionisant). En général, on dispose en parallèle des échantillons de référence permettant l'identification des composés étudiés.



(étude d'échantillons de type basique)

2. Polarisation des composés biologiques usuels

Il faut distinguer ceux qui conduisent aisément à des anions ou à des cations. En effet, pour des raisons pratiques, le choix de l'anode et de la cathode est déterminé par la nature des ions dont on veut analyser les vitesses de migration.

• **Composés engendrant des anions** Ce sont pour l'essentiel des composés comportant des fonctions du type acide carboxylique (R–CO–OH), des thiols (R–SH) et des alcools (R–OH).

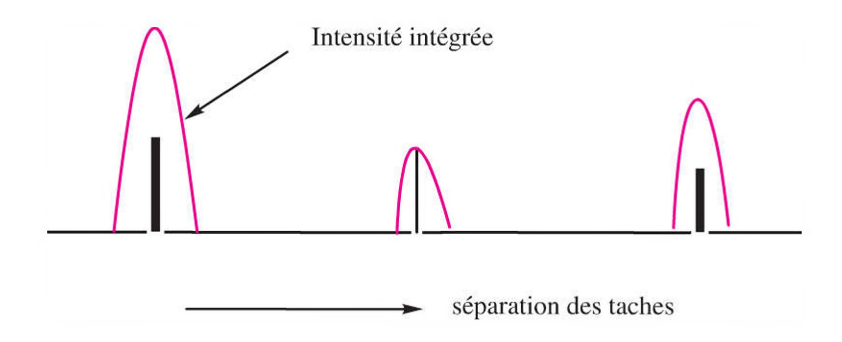
• **Composés engendrant des cations** Ce sont généralement les bases aminées des acides nucléiques en particulier, mais aussi l'histidine, les imidazoles et l'extrémité N terminale des protéines.

3. Les supports d'électrophorèse

Les plus employés sont aisément fabriqués à l'aide de matières premières très accessibles, d'où des possibilités d'emploi massives. Ces supports doivent être stables en milieu aqueux et supporter la tension appliquée sans modification de structure. On distingue : l'électrophorèse sur papier, sur acétate de cellulose et sur des gels. Ces derniers sont constitués à partir d'amidon, d'agarose (agar) ou de polymères insolubles comme les polyacrylamides. L'électrophorèse sur gel est très utilisée en biologie, par exemple pour analyser des mélanges de protéines.

4. Dosage de protéines

Supposons qu'après migration des composants d'un mélange d'acides aminés, nous disposions d'une suite de taches séparées le long d'une ligne. L'analyse de ces taches permet de caractériser les différents constituants. Il est évidemment possible de déposer au début, sur d'autres lignes des composés de référence. À l'aide d'une étude optique des taches il est possible d'accéder à un dosage des différents composants, leur concentration étant proportionnelle à l'intensité de la tache.



5. Électrophorèse bidimensionnelle

Le principe en est simple. Supposons qu'à l'aide de certaines conditions expérimentales (pH du milieu par exemple) un certain nombre de massifs soient séparés. En tournant la plaque de 90°, il est possible de continuer la séparation de chaque tache dans de nouvelles conditions opératoires. Chaque tache initiale peut alors se séparer en engendrant de nouvelles taches ce qui permet de repérer et de caractériser ainsi un beaucoup plus grand nombre de composés. Cette technique peut également être utilisée en chromatographie sur plaque.

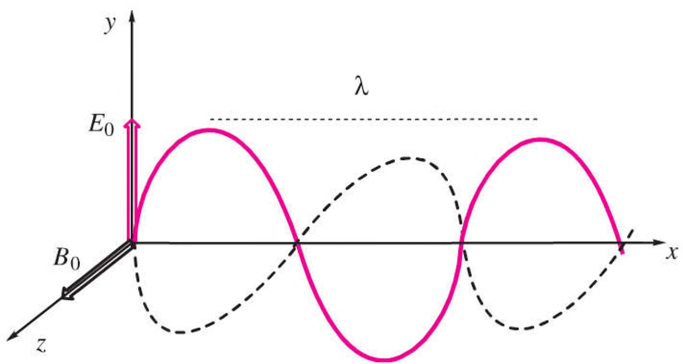


La polarimétrie et le pouvoir rotatoire

La mesure du pouvoir rotatoire spécifique est très utile pour la caractérisation des substances naturelles chirales. Elle permet aussi de suivre des cinétiques de racémisation ou de transformation de ces composés.

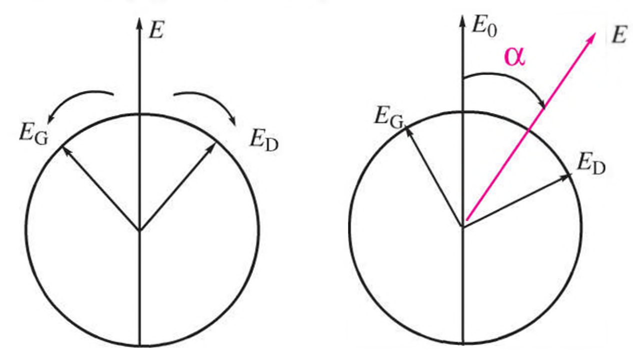
1. Théorie de la lumière polarisée

La lumière est une onde électromagnétique, constituée par la propagation d'un champ électrique E et d'un champ magnétique B, en phase avec E et vibrant dans un plan orthogonal (figure).



Construction de Fresnel

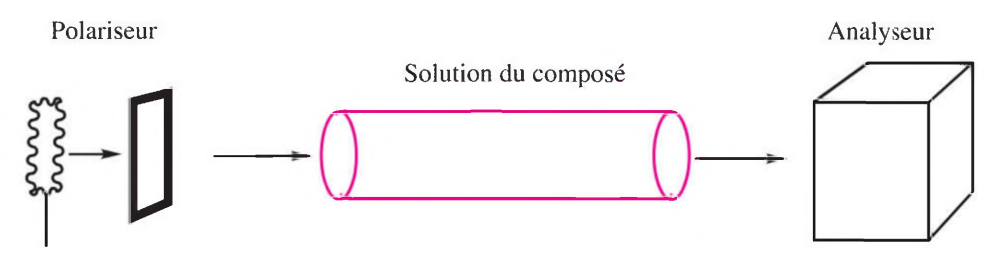
Le champ électrique E est orthogonal à la direction de propagation de l'onde lumineuse. Dans la lumière naturelle, il peut prendre toutes les orientations. Certains cristaux et certains dispositifs simples permettent de polariser la lumière dans un plan où vibre le vecteur E. Fresnel a donné une construction géométrique très simple de ce phénomène. Le vecteur E peut être considéré comme résultant de la somme de deux vecteurs E_D et E_G tournant en sens inverse (figure suivante).



Si l'onde traverse un milieu « inactif » pour lequel les indices de réfraction n_D et n_G (indices droit et gauche) sont égaux, E reste polarisé dans le plan initial. La vitesse de propagation des vecteurs est alors $V_D = V_G = c/n_D = c/n_G$. Si l'une des vitesses est supérieure à l'autre, on obtient un déphasage égal à α défini par :

$$\alpha = \pi\ell\left(\frac{n_G - n_D}{\lambda}\right) \quad \alpha \text{ en degrés, } \ell \text{ étant la longueur traversée par l'onde.}$$

Selon la direction de déplacement du plan de polarisation on note (+) si le plan tourne vers la droite (cas de la figure précédente) en regardant venir l'onde incidente. On note (–) dans le cas contraire.



Loi de Biot

Elle définit le pouvoir rotatoire spécifique dans un solvant inactif (eau, alcool, etc.) selon l'expression :

$$\alpha = [\alpha]_{(\lambda,T)}\,\ell C$$

où $[\alpha]_{(\lambda,T)}$ est le pouvoir rotatoire spécifique, exprimé en degrés et en unités hybrides à λ et T fixés : $dm^{-1} \cdot g^{-1} \cdot cm^3$, ℓ est exprimé en dm et C en $g \cdot cm^{-3}$. Généralement on se réfère à la longueur d'onde de la raie D du sodium (λ = 589,3 nm).



En général, il n'est pas possible de relier le pouvoir rotatoire observé pour un composé chiral à sa configuration absolue.

2. Pureté optique, excès énantiomérique

Considérons un mélange d'énantiomères A(R) et A(S), avec une prédominance de A(R), pour fixer les idées. Les pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_R$ et $[\alpha]_S$ sont égaux et opposés. En solution on mesure le pouvoir rotatoire α de la solution avec, nécessairement, $\alpha < [\alpha]_R$. On appelle pureté optique le rapport :

$$p_0 = (\alpha_{\text{mesuré}}/[\alpha]_{\text{spécifique}}) \times 100\ \%$$

Si les concentrations de A(R) et A(S) sont égales à c_R et c_S, on définit l'excès énantiomérique, *ee*, par :

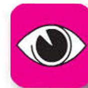
$$ee = \left(\frac{c_R - c_S}{c_R + c_S}\right) \times 100\ \%$$



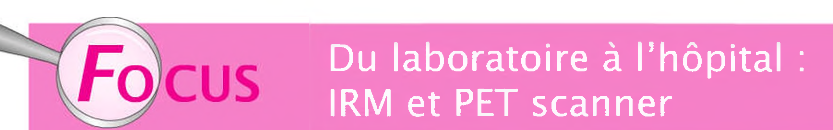
S'il n'y a que deux énantiomères en solution, on a $p_0 = ee$, mais ce n'est pas le cas le plus général, car d'autres espèces chirales peuvent être présentes, en particulier lors des synthèses asymétriques.

3. Synthèse asymétrique

La synthèse asymétrique consiste à créer un centre chiral au cours d'une réaction où la chiralité d'un des réactifs est transmise au produit formé, selon le schéma : $A^* + B \rightarrow C^*$. Il est alors possible de suivre l'efficacité du processus en mesurant l'excès énantiomérique (ee) du produit formé. Plus ce dernier est proche de 100 %, plus la synthèse est dite **énantiosélective**.



Les réactions de catalyse enzymatique sont énantiosélectives à 100 %.



Du laboratoire à l'hôpital : IRM et PET scanner

Du laboratoire à l'hôpital

Au cours des vingt dernières années, de très nombreuses techniques utilisées dans les laboratoires de recherche ont été adaptées en vue d'une utilisation médicale. Le problème à résoudre est très général : il consiste à extrapoler des mesures effectuées sur des échantillons de petite taille et parfaitement définis à des analyses portant sur l'ensemble d'un individu. Prenons un exemple : en RMN il est possible d'étudier dans un tube des solutions aqueuses comportant divers composés dilués. Pour étudier les mêmes molécules d'eau dispersées dans un corps humain, il faut dans un premier temps pouvoir travailler avec un champ magnétique englobant le sujet étudié ; et dans un second temps analyser le signal résultant de quantités énormes de protons, placés dans des environnements très différents. Les difficultés ne sont pas d'ordre théorique, mais technologique. Cela nécessite de fabriquer des aimants puissants et stables de grande taille, de mettre au point des récepteurs adaptés et surtout de mettre en place de très puissants moyens informatiques pour analyser rapidement les signaux obtenus. Des convergences analogues sont nécessaires chaque fois qu'une technique de laboratoire doit être étendue à l'étude du vivant.

Imagerie de résonance magnétique IRM

Des protons se trouvent en très grandes quantités dans tous les sites d'un organisme. Leurs résonances dépendent de leur environnement et il est possible de les distinguer en délimitant de grandes régions, comme les organes, des parties du squelette, etc. Par l'emploi de méthodes conjuguant l'analyse mathématique des signaux et leur résolution par de puissants ordinateurs, il est possible de visualiser avec précision de grandes parties d'un corps. En utilisant la symétrie spatiale de certaines parties, par exemple la tête, il est possible de combiner les signaux afin de faire apparaître de faibles différences dues à des anomalies, un AVC par exemple ou des tumeurs. Le sujet est placé dans le champ magnétique d'un aimant puissant (environ 1,5 tesla) dirigé selon l'axe du corps. Le champ de radiofréquence destiné à la résonance des protons alignés par le champ principal est fourni par des bobines mobiles entourant la partie à analyser. Les émissions correspondantes sont pulsées, ce qui engendre les fameux bruits réguliers entendus par le patient. L'IRM est devenue indispensable à l'élaboration de la plupart des diagnostics.

PET scan (*Positon Electron Tomography*)

Cette technique de médecine nucléaire est basée sur l'introduction par voie intraveineuse d'un dérivé du glucose (^{18}F-fluorodésoxyglucose, ^{18}F-FDG), comportant un atome radioactif de ^{18}F, qui possède une période d'environ deux heures. La molécule se fixe sur les parties très irriguées des tumeurs. Le ^{18}F en se décomposant produit un *positon* (antiélectron, de charge positive). En rencontrant très vite un électron, les deux particules de matière et d'antimatière s'annihilent en émettant deux photons, émis dans des directions opposées. Un récepteur circulaire entourant le patient reçoit ces photons. En analysant l'ensemble des signaux émis et en tenant compte des différences spatiales de parcours, il est possible de reconstituer le contour précis d'une tumeur et par traitement numérique de parvenir à son image 3D. L'ensemble de ces mesures qui porte le nom de *Position Electron Tomography* (*PET*) nécessite la mise en œuvre de nombreuses techniques, y compris pour produire le ^{18}F. Ce type d'analyse est très utilisé pour caractériser certains types de cancers et surtout pour suivre l'évolution des tumeurs en fonction des traitements effectués.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

9.1 Dans la spectroscopie d'émission de flamme :

- ❑ **a.** l'échantillon est préservé
- ❑ **b.** l'échantillon est modifié par réaction préalable
- ❑ **c.** l'échantillon est brûlé

9.2 Dans la spectroscopie UV-visible, les électrons excités :

- ❑ **a.** appartiennent aux liaisons de type σ
- ❑ **b.** appartiennent aux liaisons π et aux paires libres
- ❑ **c.** sont les électrons de cœur des atomes

9.3 La spectroscopie IR met en jeu :

- ❑ **a.** les vibrations et déformations de molécules
- ❑ **b.** les rotations des molécules
- ❑ **c.** la rupture des liaisons faibles

9.4 Dans un spectre Raman :

- ❑ **a.** les raies Stokes et anti-Stokes sont d'intensité égale
- ❑ **b.** les raies Stokes sont plus proches de la raie Raleigh que les raies anti-Stokes
- ❑ **c.** les raies Stokes ont une intensité plus forte que les raies anti-Stokes

9.5 La RMN s'applique aux noyaux $^{A}_{Z}X$:

- ❑ **a.** ayant A et Z pairs
- ❑ **b.** ayant A ou Z impair
- ❑ **c.** ayant $Z > 3$

9.6 Pour préparer une colonne de chromatographie en silice :

- ❑ **a.** on mélange la silice à de l'eau pour la fluidiser
- ❑ **b.** on dépose à sec et l'on tasse par vibration
- ❑ **c.** on mélange la silice à un solvant léger et on tasse par vibration

9.7 Pour séparer un mélange de produits biologiques :

- ❑ **a.** on utilise la chromatographie en phase gazeuse préparative
- ❑ **b.** on utilise la spectroscopie de masse
- ❑ **c.** on utilise de préférence une chromatographie sur résine

9.8 La chromatographie en phase gazeuse :

- ❑ **a.** peut servir à séparer des solides minéraux
- ❑ **b.** peut être couplée à un spectromètre de masse
- ❑ **c.** permet de déterminer la masse des composés analysés

Réponses

9.1 **c**.

9.2 **b**. Les électrons de cœur relèvent de la spectroscopie de rayons X.

9.3 **a**. L'énergie mise en jeu est faible, elle ne détruit pas l'échantillon observé.

9.4 **c**. Les raies Stokes et anti-Stokes sont équidistantes de la raie Raleigh, les premières étant les plus intenses.

9.5 **b**.

9.6 **c**. La silice employée est anhydre, sous l'effet de l'eau elle se solidifierait. On utilise un solvant léger et peu polaire pour la disperser, puis on tasse par vibration pour faire disparaître les défauts d'homogénéité.

9.7 **c**. Les deux autres méthodes ne sont généralement pas applicables. De plus la spectroscopie de masse détruit l'échantillon

9.8 **b**. Les substances séparées par la chromatographie, au sortir de l'analyseur, sont envoyées dans la chambre d'ionisation d'un spectromètre de masse qui en détermine la masse et certaines caractéristiques. C'est une technique très utilisée, mais coûteuse.

Exercices

Les corrigés sont regroupés en fin d'ouvrage (p. 509).

Spectroscopie IR

Pour l'analyse des spectres de vibration IR la table suivante peut donner une bonne approximation des zones d'absorption (données en cm^{-1}).

Type de vibrateur	Zone d'absorption	Intensité et forme des raies
C–C'(alcane)	Très diffuse	Noyées dans le bruit de fond
=C–H (alcène)	2 800 – 3 000	Intense
C-H (alcyne)	3 300	Moyenne
C=C (alcène)	1 620 – 1 680	Variable*
C≡C (alcyne)	2 100 – 2 300	Variable*
C≡N (nitrile)	2 200 – 2 300	Variable*
C=O (aldéhyde, cétone)	1 700 – 1 750	Intense
O-H (alcool)	3 590 – 3 650	Bande étroite, variable
O-H (alcool + liaisons H)	3 200 – 3 000	Intense, bande étroite
O-H (acide + liaisons H)	2 500 – 3 000	Variable, large
N-H (amine)	3 300 – 3 500	Moyenne

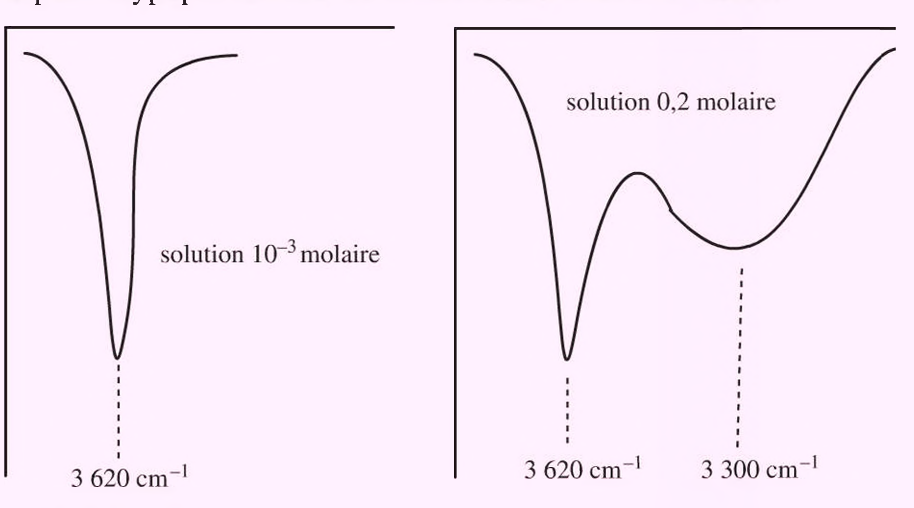
* dépend de l'environnement moléculaire

9.1 Un chercheur disposant du spectre IR d'une molécule hésite entre les deux isomères suivants :

1 **2**

Le spectre possède une bande large d'intensité moyenne entre 2 800 et 3 100 cm^{-1}, une bande fine et intense à 1 700 cm^{-1}. Il ne possède pas de massif autour de 3 300-3 600 cm^{-1}. Venez à son secours.

9.2 Considérons un alcool R–OH. Dans CCl_4, solvant neutre non associant, nous observons deux profils typiques en fonction de la concentration de l'alcool.



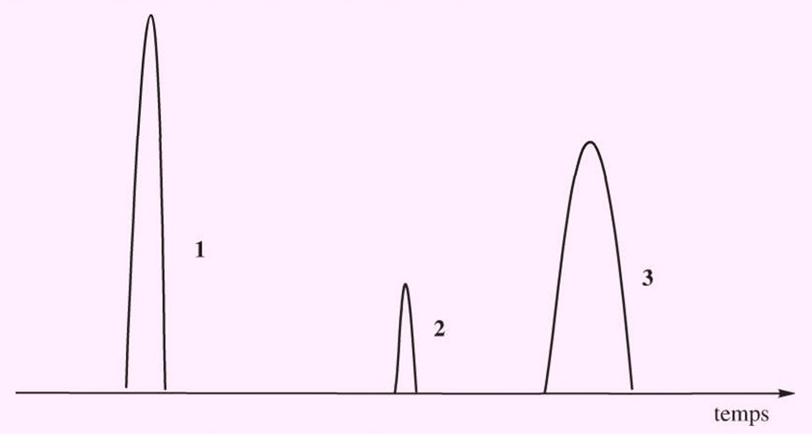
a) Expliquer le phénomène.
b) En utilisant la formule donnant la fréquence d'un vibrateur formé par deux masses, justifier l'élargissement de la bande centrée autour de 3 300 cm^{-1}.

Spectroscopie UV

9.3 a) Pourquoi, en absorption UV, les aldéhydes et cétones conduisent-ils à deux systèmes de bandes indépendants, le premier à 279 nm, le second à 150 nm ? Pour répondre à cette question, il est nécessaire de se reporter aux OM occupées et vides d'une fonction C=O.
b) Seule l'absorption de plus faible énergie est déplacée vers les grandes longueurs d'onde quand le spectre est enregistré dans un solvant comme l'éthanol ou le méthanol. Expliquer pourquoi.

Chromatographie

9.4 On injecte dans un chromatographe en phase vapeur un mélange d'éthanol CH_3-CH_2–OH et de tertiobutanol $(CH_3)_3$C–OH, dilués dans l'hexane. La phase stationnaire est un composé polaire de type basique et le gaz porteur de l'argon. À la sortie, on récupère trois pics, comme montré dans la figure suivante.
a) Identifier les pics.
b) Pourquoi le pic **3** est-il plus large que les pics **1** et **2** ?



9.5 Pourquoi la chromatographie en phase gazeuse n'est-elle pas la méthode la plus utilisée en biologie ?

Résonance magnétique nucléaire

9.6 La table suivante montre un aspect qualitatif des grandes zones de résonances en RMN, en ppm, le TMS étant pris comme référence à 0,0 ppm.
On étudie le spectre de RMN du proton du composé H–C≡C–C(OH)$(CH_3)_2$.
a) Combien de pics ou de massifs distincts devons-nous attendre ?
b) Pouvez-vous les classer qualitativement par rapport au TMS de référence (les atomes d'hydrogène du TMS n'ont aucun caractère acide).
c) Dessiner très schématiquement l'allure du spectre en prenant une ligne verticale par type d'atome d'hydrogène, la hauteur étant proportionnelle au nombre d'atomes identiques.

F–H Cl–H I–H
RCH=CH–R' RC=CH_2 RC≡C–H
RCO–H
R_2N–H
RO–H
C–H aromatiques
RCO-C-HR'$_2$
RCOO–H RCONHR' R–H alcanes

11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1 0

Électrophorèse

9.7 On se propose d'étudier un mélange de différents fragments d'ARN. Quel type d'électrophorèse doit-on employer ?

Spectroscopie

9.8 On se propose d'identifier un composé organométallique dont les composants correspondent à la formule générale $RL_1L_2L_3$, où M est un métal et dont les ligands, notés $L_{1\text{-}3}$ sont différents. Ces ligands peuvent apparaître avec une stœchiométrie qui reste à déterminer. En spectrométrie de masse, on observe une dissociation primaire de la forme : $RL_1L_2L_3 \rightarrow R + L_1 + L_2 + L_3$. Une étude IR préliminaire montre une forte absorption dans la région 1 950 cm^{-1}. Cette bande est typique du groupe CO attaché à un métal. En RMN du proton, on décèle la présence de cinq atomes d'hydrogène de type aromatique, typiques du groupe C_6H_5. Le pic principal de masse est situé à M = 691. On obtient quatre types de fragments situés à M = 103, deux satellites situés à M = 35 et 37, un pic à M = 28, et un pic à M = 262.

À l'aide de ces données qualitatives, proposer une formule pour le composé étudié. Il est recommandé de s'aider de la classification périodique. Une seconde étude montre que le pic situé à M = 262 engendre à son tour en se fragmentant deux pics, l'un situé à M = 31 et un massif centré autour de M = 77.

9.9 On se propose d'étudier la structure de $Fe(CO)_5$. Deux structures sont possibles, comme montré dans la figure suivante :

À basse température, – 100°C, le spectre de RMN du ^{13}C montre deux pics dont les surfaces intégrées sont comme 2 et 3. Si l'on augmente la température, les deux pics précédents se fondent en un seul dont l'intégration donne 5 par rapport spectre à basse température.

a) En déduire la structure de $Fe(CO)_5$ à basse température.

b) Expliquer ce qu'il se passe quand la température remonte.

9.10 L'effet **bathochrome** consiste en une diminution de la fréquence de vibration d'un chromophore sous l'effet d'un environnement perturbateur. C'est le cas de la molécule CO quand elle est liée à un métal, comme dans $Fe(CO)_5$ par exemple. Le nombre d'onde σ du vibrateur CO libre est 2 143 cm^{-1}. Dans un complexe organométallique, cette fréquence est abaissée jusqu'à 1 900 cm^{-1}) Calculer la fréquence en hertz et la longueur d'onde en nm associées à CO libre. Quelle est la fréquence associée à un nombre d'onde de 1 900 cm^{-1} ? ($c = 3 \times 10^5\ km \cdot s^{-1}$).

Chapitre 10
La matière molle



Objectifs

Les domaines abordés dans les chapitres précédents, relèvent de deux approches complémentaires. Elles sont présentes dans toutes les démarches du chimiste, au point que souvent, nous perdons de vue leurs différences essentielles. Nous avons dans un premier temps étudié les axiomes et les lois qui régissent le monde microscopique, de l'atome à la molécule. Puis nous avons décrit les concepts qui permettent l'étude des systèmes macroscopiques (cinétique, thermodynamique, chimie des solutions). Ce dernier chapitre aborde l'étude de la matière à une échelle intermédiaire, entre la molécule isolée et le système idéal (gaz parfait, solution idéale). Ce domaine nouveau, actuellement en plein développement, a largement été inspiré par les travaux de pionnier de Pierre-Gilles de Gennes, à partir des années 1960. Nous montrons quelques aspects de cette nouvelle chimie, qui souligneront sa diversité, sa richesse et les innombrables possibilités de développement qu'elle engendre, à la croisée de toutes les disciplines allant de la chimie à la biologie.

Les bonus web sur www.chimie-generale.net

Accédez au film documentaire « Mouillage et démouillage » (Françoise Brochard-Wyart, 1997), disponible sur le site canal-u.tv (UPMC-ENS).



La matière molle, objets fragiles

Pierre-Gilles de Gennes (1932-2007) a défini les objets de la matière molle : polymères, cristaux liquides, détergents, fluides complexes, gouttes à une interface, macromolécules biologiques et d'autres encore, comme possédant des structures fragiles, susceptibles de se former, se déformer ou se dissocier sous l'influence de forces faibles, de l'ordre de l'agitation thermique.

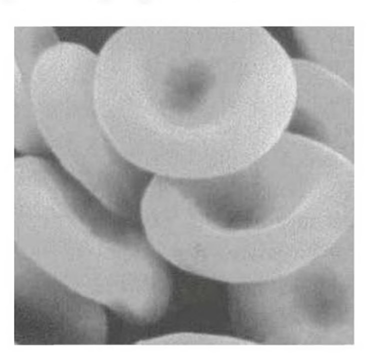
1. Les objets fragiles

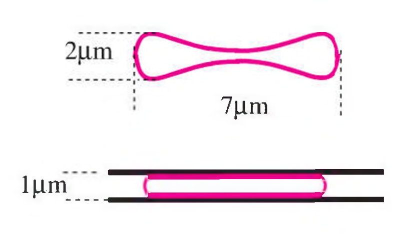
Ils sont en très grand nombre et constituent un domaine d'étude en plein développement. On trouve de nombreux exemples d'objets fragiles. Citons dans l'industrie alimentaire, les longues chaînes de polymères qui jouent le rôle d'épaississant, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique, les microcapsules de gel qui sont utilisées pour transporter des médicaments et des vésicules ou « liposomes » qui reconstituent la peau. Citons aussi l'exemple de la pâte dentifrice qui sort du tube sous forme de cylindre grâce à la présence de nanoparticules de silice qui forment une architecture solide, mais fragile, qui se transforme en liquide lorsqu'on la cisaille sur nos dents. L'étude de ces « objets » de la vie courante, requiert des concepts nouveaux, qui mobilisent tous les aspects de la chimie et de la physique mais aussi exigent la création de méthodes originales pour traiter les phénomènes à une échelle nouvelle.

Exemple

Le globule rouge

Dans le sang, les globules rouges se présentent comme des disques représentés figure suivante. Ils sont déformables, ce qui leur permet de passer dans les capillaires beaucoup plus petits que leur propre taille.





Ces changements de formes sont caractéristiques de la matière molle : les globules peuvent se déformer de manière réversible, car leur membrane est dans un état liquide.

2. Forces de cohésion de la matière molle

Les forces qui maintiennent la cohésion de la matière molle sont des forces faibles, d'énergie très inférieure aux forces de liaison entre atomes, analogues à celles que nous avons décrites dans le chapitre 3. On distingue trois grands types de forces : les forces

purement électrostatiques qui s'exercent entre ions solvatés, les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals, plus faibles que les deux précédentes. L'ensemble de ces forces apporte une cohésion comparable à l'agitation thermique. Cette dernière est égale à $k_B T$, soit 1/40 eV ou 2,4 kJ · mol^{-1} à température ambiante. C'est pour cette raison que l'agitation thermique joue un rôle important et contrôle les fluctuations de ces systèmes. Ainsi la membrane du globule rouge est animée de fluctuations géantes qui sont à l'origine du scintillement du globule rouge observable au microscope.

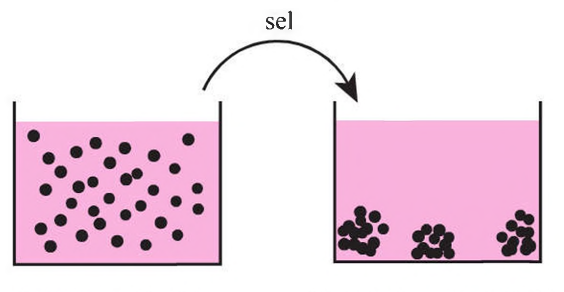

Fiche 54

3. Réponses fortes à de faibles perturbations

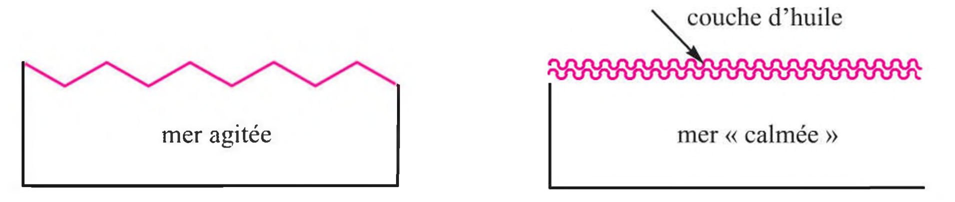
Une des caractéristiques de la matière molle est de présenter de grands effets en réponse à des perturbations de faible amplitude. En voici quelques exemples tirés de la vie courante.

• **Affichage dans les cristaux liquides** Il est réalisé par de très faibles champs électriques capables d'agir sur l'orientation moléculaire car un très grand nombre de molécules s'alignent de façon coopérative.

• **Floculation des colloïdes** Cette propriété est utilisée dans le traitement des eaux usées : une faible quantité de sel suffit à entraîner la floculation de suspensions colloïdales, stabilisées par des répulsions électrostatiques.



• **Calmer la tempête !** Depuis l'antiquité, les marins savent qu'il est possible de calmer l'agitation de l'eau en versant de l'huile à sa surface. Il a été montré, en particulier par Benjamin Franklin, qu'une simple monocouche d'huile suffit à faire chuter l'amplitude des rides à la surface de l'eau. Cette propriété est également très amplifiée lors des marées noires, où la couche est cette fois beaucoup plus épaisse.



Ces exemples montrent qu'une faible perturbation (champ électrique, champ magnétique, etc.), ou qu'une modification d'un état de surface peut entraîner des effets à grande échelle. Cette propriété de grandes fonctions de réponse joue un rôle très important dans de nombreux phénomènes liés à la matière molle.



Les systèmes colloïdaux

On appelle systèmes colloïdaux les systèmes dispersés où le rapport surface sur volume est très grand : tout se joue aux interfaces. Ces derniers ont un rôle essentiel dans les sciences de la vie et de la nature, et aussi dans la vie courante : industrie alimentaire, formulation des peintures, des cosmétiques et agriculture pour ne citer que les principaux domaines. Les colloïdes présentent à ce titre un intérêt tout particulier.

1. Le colloïde

Un colloïde est constitué de petites particules (de diamètre inférieur à 1 µm) d'un matériau dispersées dans un autre matériau. On en distingue plusieurs types :

Substance dispersée	Milieu	Nom usuel
Solide	Liquide ou solide	Suspension
Liquide ou solide	Gaz	Aérosol
Liquide	Liquide	Émulsion


Fiche 12


Fiche 187

Les suspensions colloïdales (par exemple le noir de carbone) sont stabilisées par la présence de charges de surface (répulsion électrostatique) ou de brosses de polymères (répulsion stérique). Si on supprime la charge en ajoutant du sel, la suspension devient instable et flocule à cause des interactions attractives de van der Waals qui sont omniprésentes.

2. Quelques colloïdes courants

Nous distinguons deux grandes familles de colloïdes :

- les systèmes stochastiques ;
- les systèmes auto-organisés.

Les systèmes stochastiques

La suspension colloïdale a un arrangement aléatoire.

Forme des substances dispersées	Exemples
Sphères (gouttes)	Émulsion huile/eau, lait, cosmétiques, peintures
Plaquettes, aiguilles	Argile, coton, papier

Les milieux poreux, définis comme des solides contenant des vides interconnectés appelés pores sont classés dans cette catégorie : citons par exemple les éponges, le papier, les grès, les ciments, les absorbants. Ils sont utilisés dans la chromatographie, la catalyse hétérogène, la filtration et l'ultrafiltration.

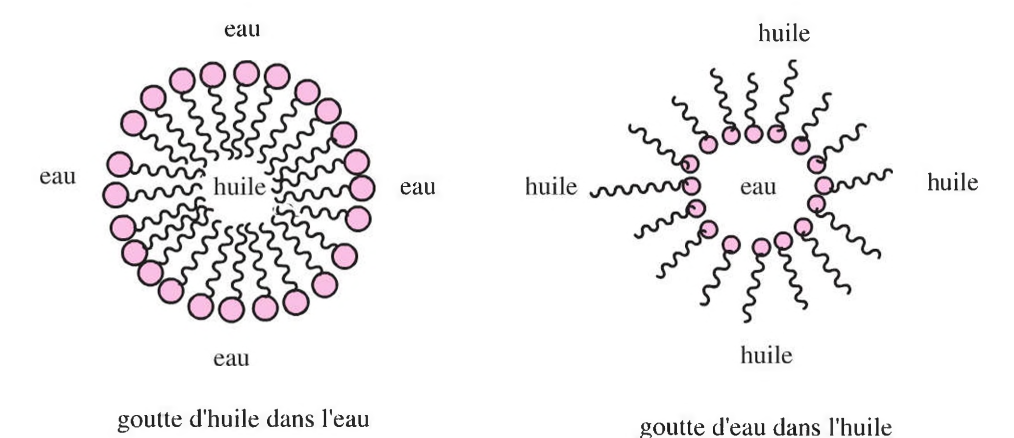
Les systèmes auto-organisés

Ils sont principalement formés par les substances amphiphiles que nous trouvons dans les détergents et les savons. Ce sont des molécules formées d'une tête polaire hydrophile attachée à une chaîne hydrocarbonée hydrophobe (ou lipophile) comportant de 12 à 20 atomes de carbone, comme par exemple les acides gras $R{-}(CH_2)_n{-}COOH$. On les classe selon la nature chimique de la tête. On les représente sous la forme conventionnelle d'une tête ronde (hydrophile, lipophobe) attachée à une queue (lipophile, hydrophobe).

Ils donnent lieu à de nombreux auto-assemblages, lorsqu'ils sont en milieu aqueux ou en milieu biphasique eau/huile.


Fiche 178

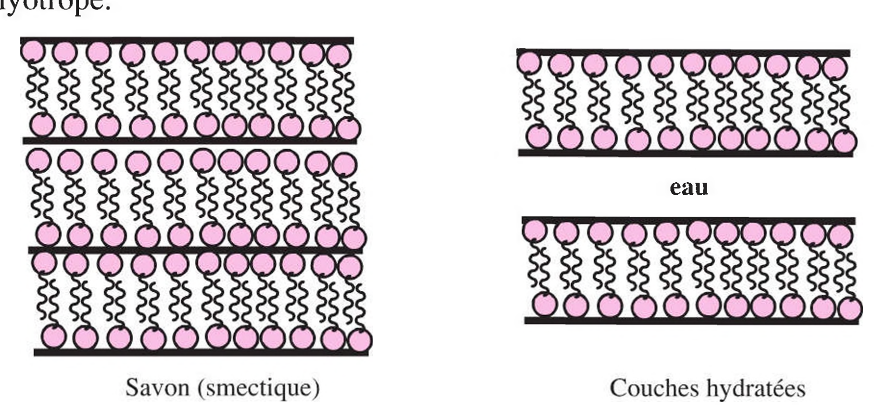
Les tensioactifs plus hydrophiles favorisent des émulsions d'huile dans l'eau, et les tensioactifs plus hydrophobes des émulsions d'eau dans l'huile.



goutte d'huile dans l'eau

goutte d'eau dans l'huile

Les savons sont formés de couches successives de molécules amphiphiles ; à l'état sec on les appelle smectique et, gonflés d'eau, ils forment des phases lamellaires savon/eau baptisés lyotrope.



Savon (smectique)

Couches hydratées

3. La fabrication des systèmes divisés

Les systèmes divisés peuvent être formés selon deux grands modes d'action en fonction des matériaux utilisés.

Action mécanique

L'action la plus simple consiste à agiter violemment le milieu pour former des émulsions ou des mousses. Il faut fournir de l'énergie au système à cette fin. Par exemple, pour réduire une goutte d'eau de 1 cm de diamètre en gouttelettes de 10 nm de diamètre, il faut fournir 100 kJ · mol^{-1}. Il est aussi possible d'utiliser une technique de jet qui se casse en gouttelettes (technique des injecteurs d'essence, par exemple).

Pour les solides, le broyage reste la technique la plus utilisée.

Voie chimique

Elle consiste à tremper brutalement un mélange binaire dont les composants sont alors séparés par filtration à froid ou par lyophilisation. La composition des phases solides obtenues est généralement complexe et dépend de la procédure utilisée ainsi que de la nature de la solution de départ.



Les molécules amphiphiles



Fiches 175 et 177

Dans la fiche précédente, nous avons souligné le rôle éminent des molécules amphiphiles qui comportent deux parties antagonistes : une tête hydrophile et une queue hydrocarbonée lipophile. Ces molécules jouent un rôle très important aux interfaces. On les appelle aussi « agents tensioactifs » ou surfactants, car ils abaissent la tension de surface des liquides dans lesquels ils sont dispersés.

1. Classification et rôle des agents tensioactifs

La queue hydrophobe des tensioactifs est généralement une chaîne hydrocarbonée du type CH_3–$(CH_2)_n$– ou parfois polyfluorée CF_3–$(CF_2)_n$– dans le cas des agents « superhydrophobes ». On distingue plusieurs familles de têtes hydrophiles :

Tête	Nature chimique		
Anioniques	$R\text{-}CO_2^-/Na^+$ Sels d'acides	$R\text{–}SO_4^-/Na^+$ Sulfates Détergents	$R\text{–}SO_3^-/Na^+$ Sulfonates
Cationiques	$R_3N\text{–}H^+$ R_4NH^+ adoucissants des textiles		
Neutres	$R\text{-}[CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}]_n$ polyoxyde d'éthylène (POE) hydrosoluble		
Amphotères	Phospholipides d'origine biologique Membranes biologiques		

Dans un liquide, le travail nécessaire pour créer la surface d'aire dA est de la forme $\delta W = \gamma \delta A$ où γ (exprimée en $J \cdot m^{-2}$) est la tension superficielle.

En présence d'un mélange nous avons :

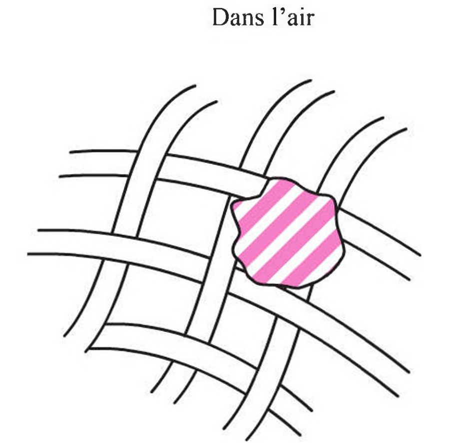
$$\gamma = \gamma_0 - \Pi$$

où γ_0 est la tension de surface du liquide pur et Π la pression de surface créée par le surfactant. Sur une surface solide, les surfactants changent les propriétés de mouillabilité et sont employés comme lubrifiants, pour la flottation des minerais ou la dispersion des colloïdes.

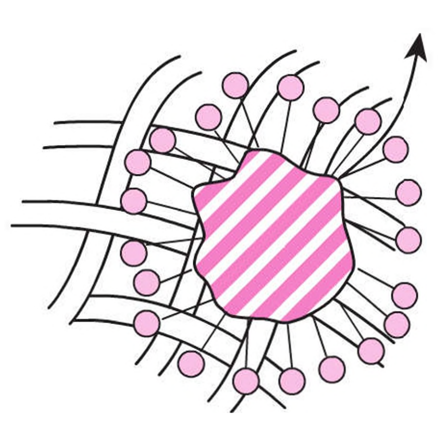
2. Comment fonctionne un détergent ?

Les détergents permettent de dissoudre des substances insolubles dans l'eau. C'est le principe du nettoyage des taches grasses. Une tache grasse fixée sur le tissu résiste au nettoyage à l'eau. En revanche, si on ajoute une petite quantité de détergent les chaînes hydrophobes se fixent spontanément sur l'impureté et les têtes polaires exposées vers l'eau forment une couronne hydrophile. La tache devient hydrosoluble et une simple agitation suffit à la décrocher du tissu.

Dans l'air



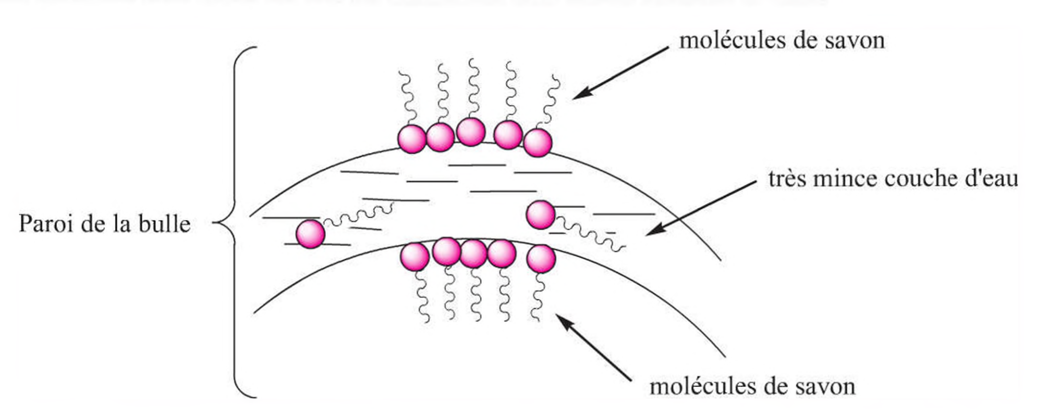




3. Les bulles de savon

Les bulles formées en insufflant de l'air dans l'eau savonneuse ont une structure voisine des couches smectiques décrites dans la fiche précédente. Elles sont constituées par deux couches très fines de savon enserrant une faible couche d'eau.


Fiche 177



Les chaînes hydrophobes se déploient à l'extérieur et à l'intérieur de la bulle, tandis que leurs têtes hydrophiles plongent dans une fine couche de molécules d'eau qu'elles emprisonnent.

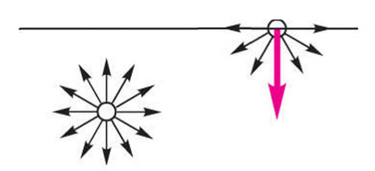


La tension superficielle

La capillarité est l'étude des interfaces déformables, entre un liquide et un gaz, ou un liquide et un autre liquide non miscible.

1. Origine physique

À l'intérieur d'un liquide, chaque molécule bénéficie des interactions attractives de la part des molécules voisines. La situation est différente à la surface du liquide où, approximativement, la moitié des interactions attractives a disparu. Il faut donc fournir de l'énergie pour exposer une molécule à la surface.



Ce résultat est général : toute molécule située à une interface tend à rejoindre l'intérieur du liquide et en conséquence, **une interface tendra toujours à diminuer sa surface**. Une application immédiate concerne les aérosols : lorsque des gouttelettes de liquide sont en suspension dans l'air, elles adoptent une forme sphérique. C'est en effet dans le cas de la sphère que, pour un volume donné, la surface est minimale.

2. Définition

Considérons une interface dont on modifie la surface. Le travail δW correspondant à cette variation est proportionnel à la variation de la surface δA :

$$\delta W = \gamma \delta A$$

Le coefficient de proportionnalité, γ, est appelé **tension superficielle** et dépend de la nature des deux fluides en interface. L'équation aux dimensions de la formule précédente indique que la tension superficielle s'exprime en $J \cdot m^{-2}$ (ou en $N \cdot m^{-1}$).
Dans la suite nous nous intéresserons principalement aux interfaces avec l'air ; la tension superficielle est alors caractéristique du fluide. Si l'on se réfère à son origine physique, plus l'énergie de cohésion du liquide est élevée, plus les molécules ont tendance à quitter l'interface et plus la valeur de la tension superficielle est grande. Le tableau suivant donne quelques valeurs de tension superficielles.

Liquide	Ar	Et_2O	CH_3OH	Glycérol	H_2O	Hg
γ(mJ · m^{-2})	12	17	22	63	73	485

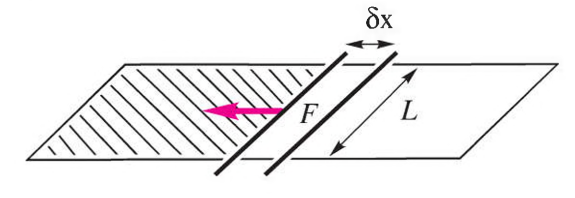
Les tensions superficielles les plus faibles se rencontrent pour des liquides liés par des forces de van der Waals (Ar, Et_2O) ; la présence de liaisons hydrogène (CH_3OH, glycérol et eau) augmente notablement ces valeurs. Enfin, on observe une très grande tension superficielle dans le cas du mercure où les liaisons sont de type métallique.

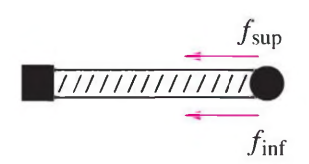
En thermodynamique des surfaces, la variation de travail s'écrit :
$\delta W = -p\mathrm{d}v + \gamma \mathrm{d}A$
la variation d'énergie libre F devient ainsi :
$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}v + \gamma \mathrm{d}A - S\mathrm{d}T$
La définition thermodynamique de la tension superficielle est donc :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_{v,T}$$

3. La force capillaire

La tension superficielle créée par un liquide génère des forces qui peuvent être mises en évidence à l'aide du dispositif suivant : on place une barre mobile sur un cadre fixe en forme de rectangle. On immerge le tout dans de l'eau savonneuse ce qui forme deux films de part et d'autre de la barre mobile. Si l'on crève l'un des deux films, la barre mobile se déplace vers l'extrémité du rectangle qui lui est reliée par le film.





Ce déplacement provient du fait que l'interface eau savonneuse/air cherche à diminuer sa surface ce qui créé une force sur la barre mobile.
Si L est la longueur du barreau et δx son déplacement, on a :

$$\delta A = L\delta x \text{ et donc } \delta W = 2\gamma L\delta x$$

Le facteur 2 dans l'expression précédente provient du fait que deux interfaces (l'une supérieure et l'autre inférieure) sont mises en jeu dans ce déplacement. Le travail de la force capillaire est :

$$\delta W = \mathrm{Fd}x.$$

On en déduit :

$$\boxed{\mathrm{F} = 2\gamma \mathrm{L}}$$

γ est la force par unité de longueur qui agit sur la barre, elle est tangente à la surface et dirigée dans le sens du liquide.

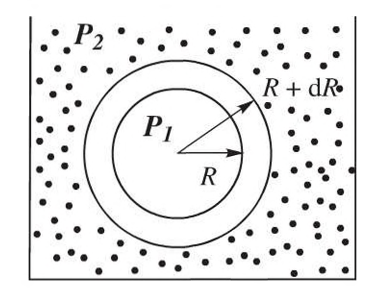


La capillarité, formule de Laplace

Cette fiche est consacrée aux premiers traitements mathématiques des phénomènes d'interface : ceux-ci datent du début du XIX[e] siècle et ont conduit à la formulation de la loi de Laplace.

1. La goutte sphérique

Considérons une goutte de liquide sphérique de rayon R immergée au sein d'un autre liquide ou d'un gaz ; cette situation se rencontre par exemple dans le brouillard où des gouttelettes d'eau sont en suspension dans l'air. La pression P_1 à l'intérieur de la goutte est différente de celle P_2 régnant dans le fluide hôte.



Si l'on calcule le travail δW nécessaire à l'accroissement dR du rayon de la goutte, celui-ci a trois origines : le travail des forces de pression et celui de la tension superficielle. On a ainsi :

$$\delta W = -P_1 dV_1 - P_2 dV_2 + \gamma dA$$

Les deux variations de volume dV_1 et dV_2 sont évidemment opposées et se calculent simplement à partir de la formule du volume d'une sphère :

$$V_1 = 4/3\pi R^3 \text{ d'où : } dV_1 = 4\pi R^2 dR$$

De même, la variation de surface dA se calcule à partir de la formule de la surface d'une sphère :

$$A = 4\pi R^2 \text{ d'où : } dA = 8\pi R dR$$

Si la goutte est à l'équilibre thermodynamique, le travail δW doit être nul. On a ainsi :

$$-P_1\, 4\pi R^2 dR + P_2 4\pi R^2 dR + \gamma 8\pi R dR = 0$$

Soit :

$$P_1 - P_2 = 2\gamma/R \text{ (Loi de Laplace)}$$

C'est la **loi de Laplace**, énoncée en 1805. Une application immédiate de cette loi est que plus une bulle est petite plus la pression à l'intérieur est élevée. En conséquence, une petite bulle se « dégonflera » dans une bulle plus grande. C'est pourquoi dans une émulsion d'huile dans l'eau les petites gouttes disparaissent au profit des grandes.

2. Généralisation

Si l'on s'intéresse à une interface autre que sphérique, la surface est caractérisée par deux rayons de courbure, R et R' : en tout point de la surface on construit deux plans orthogonaux qui se coupent selon la normale. L'intersection des plans avec la surface définit deux courbes caractérisées par deux rayons de courbure R et R' (grandeurs algébriques, positives si la surface est convexe et négatives si elle est concave). La loi de Laplace se généralise selon :

$$P_1 - P_2 = \gamma(1/R + 1/R')$$

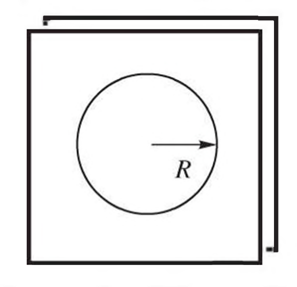
Afin d'illustrer cette généralisation, on peut envisager quelques cas particuliers :

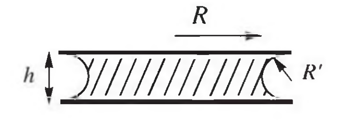
- Interface plane. Les deux rayons de courbure sont alors infinis : $R = R' = \infty$. On en déduit que $P_1 - P_2 = 0$. On retrouve ici que, pour la surface plane d'un liquide à l'équilibre, la pression est la même de part et d'autre de la surface.
- Interface cylindrique. Un rayon de courbure est infini et l'autre égal au rayon du cylindre. On a ainsi : $P = \gamma/R$.
- Interface sphérique. En tout point les deux rayons sont égaux ($R = R'$). On en déduit $P_1 - P_2 = 2\gamma/R$, qui est la loi de Laplace démontrée précédemment.
- Interface de courbure nulle. Si on tend un film de savon entre deux anneaux que l'on écarte, on engendre une surface de courbure nulle car $P_1 = P_2 = P_0$ (pression extérieure).

3. L'adhésion capillaire

Considérons une goutte d'eau écrasée entre deux plaques distantes de h, en situation de mouillage totale, $\Theta = 0$. Celle-ci prend approximativement la forme d'un disque de rayon R, et le rayon du ménisque est celui d'un demi-cercle, R' = h/2.


Fiche 182





La différence de pression ΔP entre l'eau et l'air est donnée par :

$$\Delta P = \gamma(1/R - 1/R')$$

Ici, R' est le rayon du ménisque. Le signe négatif correspond à la courbure négative de l'interface concave. Si l'on suppose que R est très grand devant R', on obtient :

$$\Delta P = -\gamma(1/R') = -2\gamma/h$$

La force qui s'exerce sur les plaques est attractive. Elle est proportionnelle à la surface de la goutte et à la dépression ΔP. En module on a :

$$F = A\Delta P = 2\pi R^2\gamma/h$$

Exemple

Dans le cas de l'eau ($\gamma = 72$ mJ · m^{-2}), et pour une distance de 5 µm, une goutte d'un rayon de 1 cm crée une force égale à :

$$F = 2\pi \times 10^{-4} \times 72 \times 10^{-3}/5 \times 10^{-6} = 9 \text{ N}$$

Deux plaques « collées » par une simple goutte d'eau peuvent supporter une traction correspondant à une masse de près d'un kilogramme.

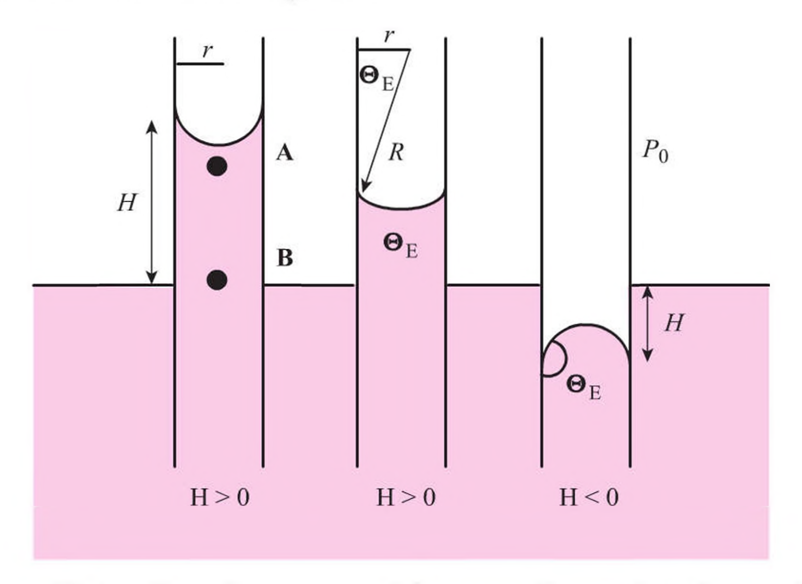


La montée capillaire

Pour quelles raisons un liquide s'élève-t-il contre la gravité dans un capillaire très fin ? Ce phénomène résulte d'une compétition entre les forces capillaires qui tendent à faire monter le liquide et la gravité qui s'oppose à son ascension.

1. Loi de Jurin

Prenons le cas d'un capillaire cylindrique de rayon r plongé dans un liquide : celui-ci s'élève d'une hauteur H dans le capillaire.



En haut du capillaire, il se forme un ménisque en forme de calotte sphérique. On appellera Θ_E l'angle de contact que forme la tangente au ménisque avec la paroi du capillaire. Pour obtenir H on calcule la pression au point A :

- Par la formule de Laplace : $P_A - P_0 = -2\gamma/R$, où P_0 est la pression extérieure et R le rayon de courbure, $R = r/\cos\Theta_E$, car la projection de R est égale à r.
- Par l'hydrostatique : quand on plonge à une profondeur H on est soumis à une surpression $\rho g H$. Au point B, $P_B = P_A + \rho g H$. Comme sur une horizontale la pression est uniforme $P_B = P_0$.

La résolution de ces deux équations conduit à $2\gamma\cos\Theta_E/r = \rho g h$, soit :

$$H = \frac{2\, l_c^2 \cos \Theta_E}{r}$$

$$\text{où } l_c = \sqrt{\frac{\gamma}{\rho g}}$$

C'est la **loi de Jurin** ; l_c est la longueur capillaire qui définit à partir de quelle taille la gravité l'emporte sur la capillarité.

Exemple

La longueur capillaire pour une interface eau/air ($\gamma = 72$ mJ × m^{-2}) est égale à :

$$l_c = \sqrt{\frac{72\times10^{-3}}{10^3\times9,81}} = 2,7\times10^{-3} = 2,7 \text{ mm}$$

Dans le système international, la masse volumique de l'eau, ρ, est égale à 10^3 kg · m^{-3} et l'accélération de la pesanteur, g, à 9,81 m · s^{-2}. Pour un capillaire d'un rayon de 1 mm, et un angle Θ_E égal à 0°, la hauteur d'eau sera égale à : $H = 2 \times 2,7^2 \times 10^{-6}/10^{-3} = 1,5$ cm.

2. Imbibition des milieux poreux

D'après la loi de Jurin, la hauteur H du liquide dans le capillaire est directement proportionnelle au cosinus de l'angle de contact Θ_E. Selon la mouillabilité du capillaire, celui-ci peut prendre toutes les valeurs entre 0 et 180°; H est négatif si $\Theta_E > 90°$, ce qui correspond à une descente dans le capillaire (cas c de la figure). C'est ce qui est observé dans le cas du mercure ; on parle alors de **liquide non mouillant**.


Fiche 182

Ceci est important pour l'imbibition (ou imprégnation) des milieux poreux et des poudres. Le liquide envahit spontanément les pores si $\Theta_E < 90°$et ainsi, par exemple, le sucre se dissout dans l'eau. Par contre la poudre de chocolat naturel est insoluble et il faut la traiter pour faire du chocolat soluble.

3. Limite de la loi de Jurin

La loi de Jurin a été établie dans le cas où il se forme un ménisque assimilable à une calotte sphérique, ce qui est le cas avec des capillaires fins pour lesquels $r < l_c$.

Lorsqu'on utilise un tube de plus grande section, l'interface adopte une forme complètement différente : il est aplati au milieu et se raccorde aux parois du capillaire en formant un ménisque de hauteur h ($h \sim l_c\sqrt{(1-\sin\Theta_E)}$), ce qui permet une mesure de l_c.

Selon le rayon du capillaire, on aura ainsi principalement deux régimes :

- $r << l_c$: c'est un régime de capillarité et la loi de Jurin est valide.
- $r >> l_c$: c'est un régime de gravité et le liquide ne monte plus dans le capillaire $H = 0$. La loi de Jurin n'est plus valide.



Le mouillage

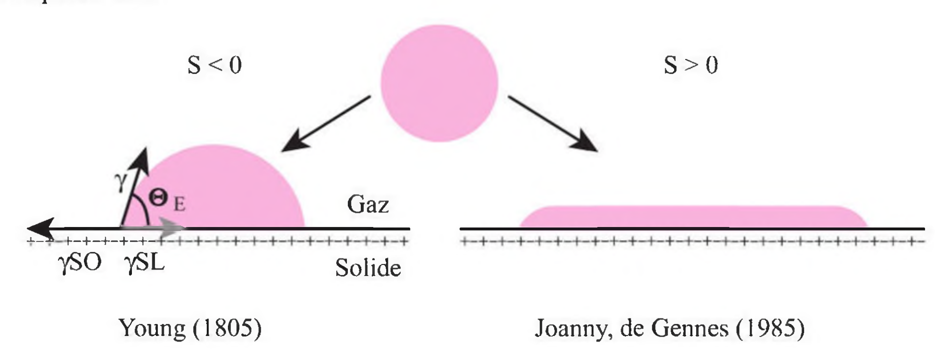
Le mouillage est l'étude des gouttes posées sur un substrat solide (ou liquide). Lorsqu'on dépose une goutte de liquide sur une surface plane, celle-ci peut s'étaler en un film nanoscopique (mouillage total) ou rester rassembler sous forme de gouttes (mouillage partiel).

1. Le paramètre d'étalement

Le paramètre qui contrôle le mouillage est le paramètre d'étalement S :

$$S = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma)$$

S mesure la différence entre la tension de surface du solide sec γ_{SO} et celle du solide mouillé $(\gamma_{SL} + \gamma)$, où γ_{SL} est la tension interfaciale liquide-solide et γ est la tension interfaciale liquide-air.



Lorsque l'on dépose une goutte sur un substrat, il existe deux régimes :

- le **mouillage partiel**, où la goutte reste rassemblée en calotte sphérique se raccordant au substrat avec un angle de contact Θ_E,
- le **mouillage total**, où la goutte s'étale en film nanoscopique baptisé « **Crêpes de van der Waals** ». Leur épaisseur $e_S = a(3\gamma/2S)^{1/2}$ est de l'ordre de quelques nanomètres où a est une grandeur moléculaire ($a \sim 0{,}3$ nm).

2. La relation d'Young : mouillage partiel, $S < 0$

Considérons le cas d'un liquide qui mouille partiellement le solide (cas a) de la figure précédente). On peut calculer Θ_E par l'équilibre des forces capillaires agissant sur la ligne triple solide-liquide-air, appelée **ligne de contact**, représentées sur la figure ci-dessus. En projetant sur l'horizontale on a la relation d'Young :

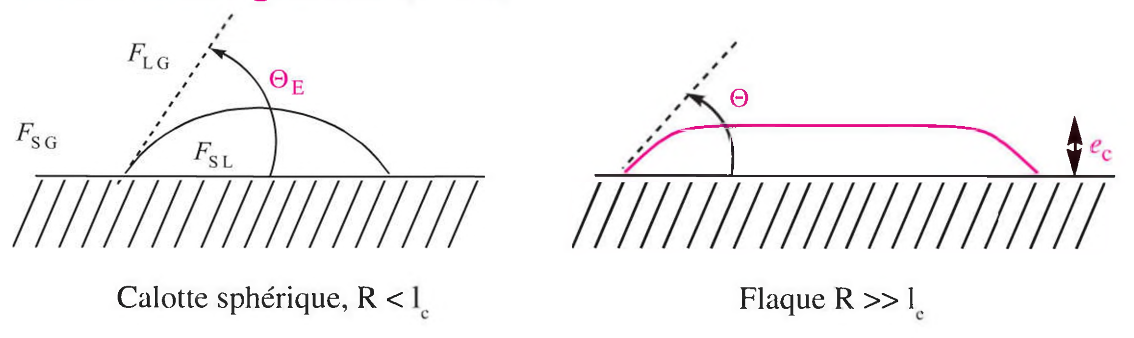
$$\gamma_{SO} = \gamma_{SL} + \gamma \cos \Theta_E$$

La mesure de Θ_E conduit à une détermination de S :

$$S = \gamma_{SO} - (\gamma_{SL} + \gamma) = \gamma(\cos \Theta_E - 1)$$

Le cas particulier $\Theta_E = \pi$ correspond au mouillage nul. Une goutte forme une perle sur un substrat superhydrophobe, par exemple un verre recouvert de noir de carbone, une feuille de lotus, une plume de canard, etc.). $\Theta_E = 0$ correspond à la **transition de mouillage**.

3. Forme des gouttes ($S < 0$)



Calotte sphérique, $R < l_c$ — Flaque $R >> l_c$

Si on dépose une goutte de taille $R < l_c$, la gravité ne joue pas. La pression à l'intérieur de la goutte est constante et donc la courbure est aussi constante d'après la formule de Laplace. La goutte a la forme d'une calotte sphérique

Si on dépose une grosse goutte de taille $R > l_c$, elle est aplatie par la gravité : flaque que l'on observe les jours de pluie. L'épaisseur des flaques e_c résulte d'une compétition entre le paramètre d'étalement S et l'énergie de gravité $\rho g e_c^2/2$. Comme $-S = \rho g e_c^2/2$, on en déduit :

$$e_c = 2l_c \sin \Theta_E/2$$

4. Stabilité des films : le démouillage

Un film d'épaisseur e inférieure à e_c, épaisseur des flaques, est instable et démouille par nucléation et croissance de zones sèches.

On peut observer ce phénomène en sortant de l'eau : la peau sèche spontanément par ouverture de zones sèches. De même, un film d'huile démouille sur une poêle antiadhésive.

Exemple

Le démouillage permet le séchage spontané d'une surface et il est favorisé par un traitement hydrophobe. Ainsi, la formulation des produits de rinçage des lave-vaisselle permet aux verres de sécher par démouillage, le film se retirant avec toutes les impuretés.



La physico-chimie du mouillage

Les phénomènes de mouillage et de démouillage qui ont été succinctement décrits précédemment jouent un rôle extrêmement important dans la vie quotidienne et dans les procédés industriels. Citons les traitements anti-humidité des tissus et des roches, la formulation des peintures et des insecticides pour faire des dépôts stables.
La physico-chimie du mouillage consiste à essayer de comprendre pourquoi une goutte d'eau s'étale sur du verre mais pas sur du plastique afin de pouvoir piloter le mouillage : rendre du verre non mouillant ou vice versa du plastique mouillant.

1. Critères de mouillage

Il existe dans la nature deux sortes de solide :

- Les solides à « haute énergie » de cohésion (métaux, verre, cristaux covalents ou ioniques) sur lesquels la plupart des liquides s'étalent totalement.
- Les solides à « faible énergie » de cohésion (plastiques et cristaux moléculaires) qui sont mouillés que partiellement par la plupart des liquides.

On a vu que le paramètre permettant de prévoir si un liquide mouille ou non une surface est le paramètre d'étalement S :

$$S = \gamma_{SO} - \gamma_{SL} - \gamma$$

Pourquoi S est-il positif pour les solides haute énergie et négatif pour les solides basse énergie ? Il serait simpliste de croire que plus la tension superficielle γ_{SO} est grande et plus S est grand car ce serait ignorer le rôle de γ_{SL}. L'analyse détaillée des diverses tensions superficielles montre que c'est la polarisabilité du liquide α_L et du solide α_S qui jouent un rôle important dans la mouillabilité. On montre que S est proportionnel à $\alpha_L (\alpha_S - \alpha_{L})$. On obtient la règle suivante :



Un liquide mouille totalement un solide plus polarisable que lui.
C'est le cas de l'eau sur du verre.

2. Traitement de surface

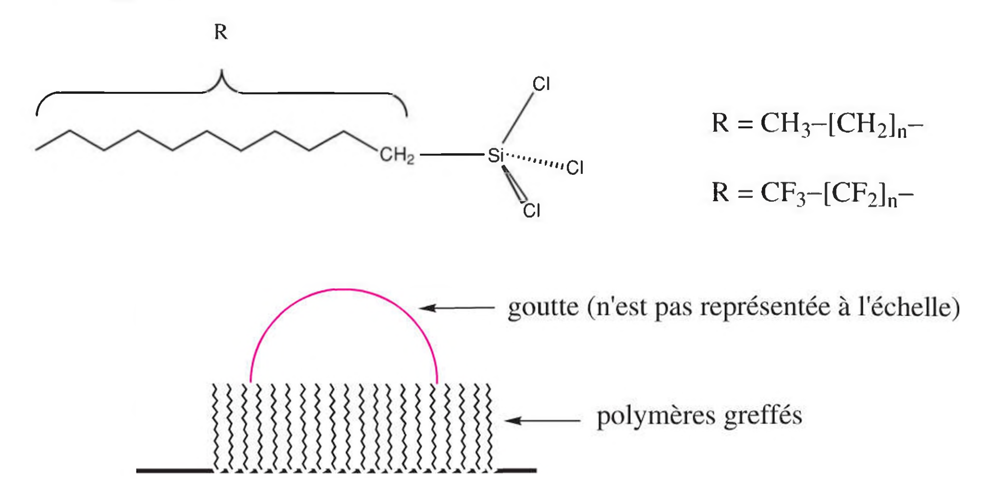
Le traitement de surface consiste à déposer sur une surface un film de polarisabilité différente de celle du support. En fonction de l'effet recherché, principalement deux types de traitement de surface sont couramment rencontrés :

- Surface mouillante traitée pour être non mouillante.
- Surface démouillante traitée pour être mouillante.

Surface mouillante traitée pour être non mouillante

Il est nécessaire de déposer un film moins polarisable que la surface pour rendre celle-ci démouillante. Une application très courante est le traitement du verre sur lequel on greffe des huiles silicones $(CH_3)_3Si–O–[(CH_3)_2SiO)]_n–Si(CH_3)_3$ ou des trichlorosilanes ($CH_3–[CH_2]_n–SiCl_3$) qui réagissent avec les groupes OH de la silice formant le verre. L'eau ne mouille plus le verre ainsi traité.

Par exemple, traitement antiadhésif et antisalissure, pare-brise des avions pour éviter la formation du givre.



Surface démouillante traitée pour être mouillante

Il faut alors déposer un film plus polarisable que le solide : c'est par exemple le cas d'un dépôt de film métallique sur une surface plastique. Une application concerne les serres où la formation de gouttelettes sur les parois rend celles-ci moins transparentes. Un dépôt de film métallique permet à l'eau de mouiller la surface et d'éviter cette perte de transparence. Mais l'oxydation de celui-ci le rend à nouveau non mouillant.

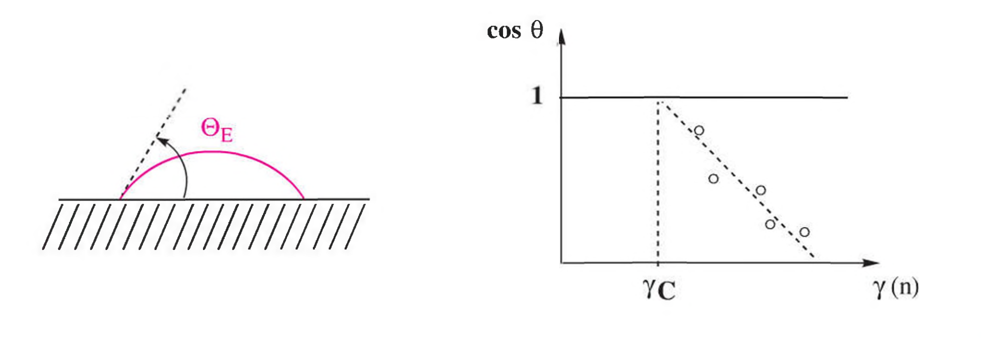
Exemple

La tension critique de Zisman γ_C

Pour caractériser la mouillabilité d'une surface chimiquement modifiée, on y dépose des gouttes liquides d'hydrocarbures de type alcane $CH_3–[CH_2]_n–CH_3$ pour des valeurs variées de n. La tension de surface dépend alors de *n* et sera notée $\gamma_{(n)}$. On mesure l'angle Θ_E pour différentes valeurs de *n* et l'on reporte alors $\cos\Theta_E$ en fonction de $\gamma_{(n)}$. On peut ainsi extrapoler la valeur γ_C de $\gamma_{(n)}$ pour laquelle $\cos\Theta_E$ est égal à 1 ; cette grandeur est caractéristique du substrat et il est possible d'établir la règle suivante :

- $\gamma < \gamma_C$, le mouillage est total
- $\gamma > \gamma_C$, le mouillage est partiel

Ce critère est très utile pour caractériser les surfaces.





Les cristaux liquides

1. Les phases mésomorphes

Le biologiste Friedrich Reinitzer découvre en 1888 un matériau apparemment intermédiaire entre un solide et un liquide. Il l'envoie à son collègue Otto Lehman qui l'interprète comme un cristal ordinaire dont le réseau à trois dimensions serait très mobile et, pour rappeler ces caractéristiques apparemment contradictoires, lui donne le nom de « cristal liquide ».

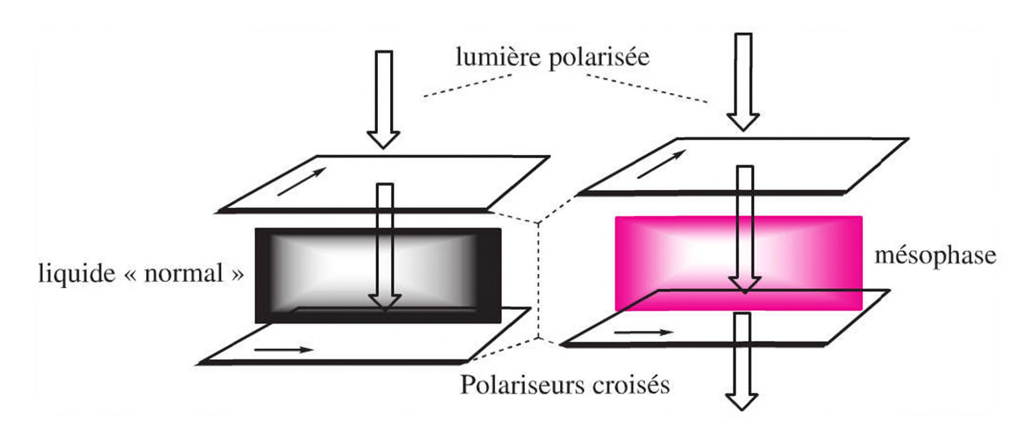
La perplexité des physiciens de l'époque, qui se refusent à croire à un nouvel état de la matière, dure jusqu'en 1922, année où Georges Friedel propose la première classification des états intermédiaires de la matière, ou mésophases. Il distingue :

1. l'état liquide ;
2. l'état nématique (ou cholestérique) ;
3. l'état smectique ;
4. l'état cristallin.

• **Exemple de cristal liquide** Les mésophases 2) et 3) apparaissent avec des molécules allongées comme la molécule de TBBA. La partie centrale en forme de bâton rigide favorise l'ordre d'orientation et les extrémités flexibles empêchent la cristallisation et favorisent l'état liquide.

La molécule de TBBA (téréphtalate de bis 4n-butylaniline)

L'axe long des molécules est orienté suivant une direction privilégiée, fixée par les parois ou une force extérieure. Il en résulte une anisotropie des propriétés physiques comparable à celle des cristaux bien que certaines mésophases (notamment les nématiques) coulent comme des liquides ordinaires. Certaines mésophases peuvent faire tourner le plan de la lumière polarisée comme schématisé dans la figure suivante.

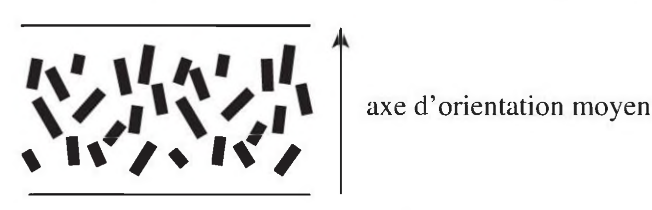


Entre polariseurs croisés il y a extinction totale de la lumière pour un liquide « normal », et transmission si le liquide est dans une phase mésomorphe.

Une même substance peut présenter une série de mésophases lors de la variation contrôlée de la température, passant du cristal au liquide via plusieurs phases mésomorphes.

2. Les nématiques

Dans la phase nématique, les centres de gravité des molécules sont distribués au hasard, mais l'axe long des molécules est orienté selon une direction privilégiée :



Les nématiques les plus largement utilisés expérimentalement sont :

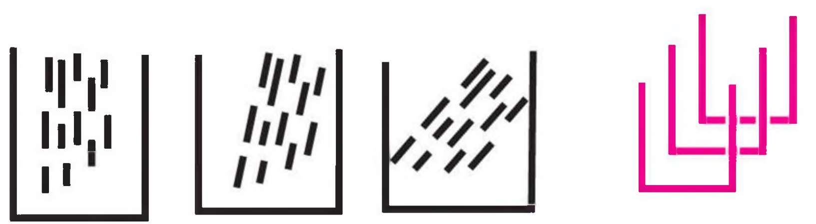
H_3CO–C₆H₄–N=N(→O)–C₆H₄–OCH_3

paraazoxyanisole (PAA)
nématique entre 116 et 135°

H_3CO–C₆H₄–CH=N–C₆H₄–C_4H_9

méthoxybenzilidènebutylamine (MBBA)
nématique à T ambiante

Les substances cholestériques sont une sous-classe des nématiques. Lorsque les molécules qui les composent sont chirales, leur direction d'alignement tourne régulièrement autour d'un axe privilégié comme par exemple pour les esters du cholestérol.

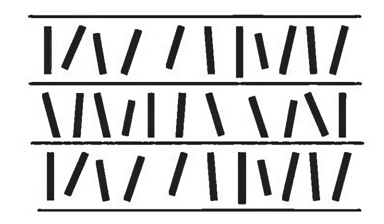


Orientation des couches successives — Disposition des couches

Le pas de l'hélice est très sensible à la température. Le cristal liquide cholestérique change alors de couleur et il peut être utilisé comme indicateur de température.

3. Les smectiques

Ils possèdent une direction d'alignement préférentielle et les molécules sont réparties en couches. Il existe une grande variété de phases smectiques selon le degré d'ordre de chaque couche.



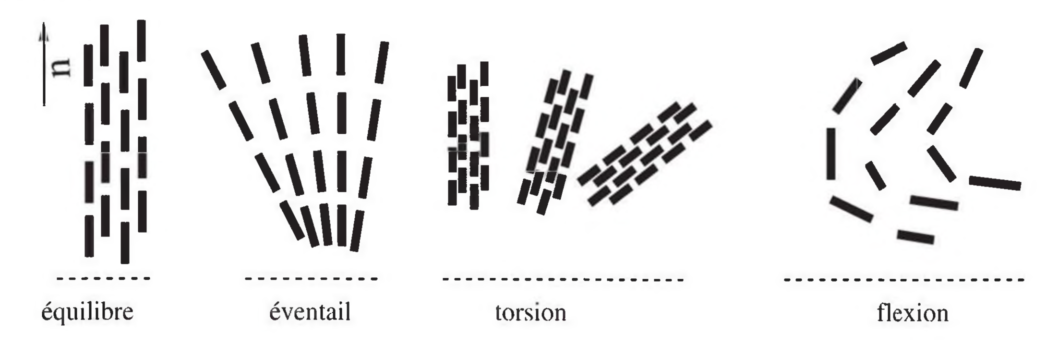
Couches successives



Les nématiques

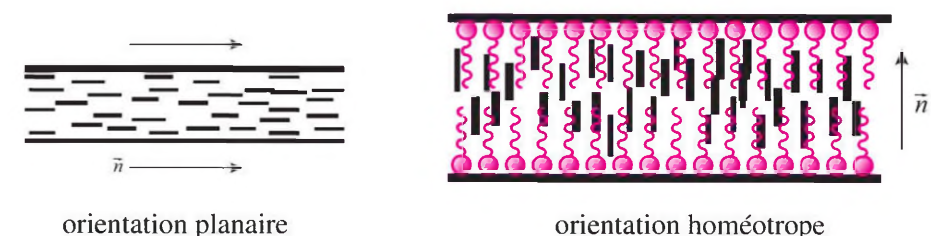
Les nématiques sont caractérisés par un vecteur unitaire $\vec{n}$, appelé directeur, qui décrit l'orientation moléculaire, et par le taux d'alignement S(T) des molécules le long de l'axe.

Il existe trois grands types de déformation d'un nématique : en éventail, en torsion ou en flexion.



1. Préparation d'un échantillon monodomaine

En frottant une lame de verre ou de plexiglas on impose une direction privilégiée au directeur et on réalise ainsi une orientation planaire d'un cristal liquide entre lamelles. En déposant un surfactant qui oriente les molécules entre les queues lipophiles, il est possible de réaliser un ordre « homéotrope ».



2. Alignement dans un champ magnétique

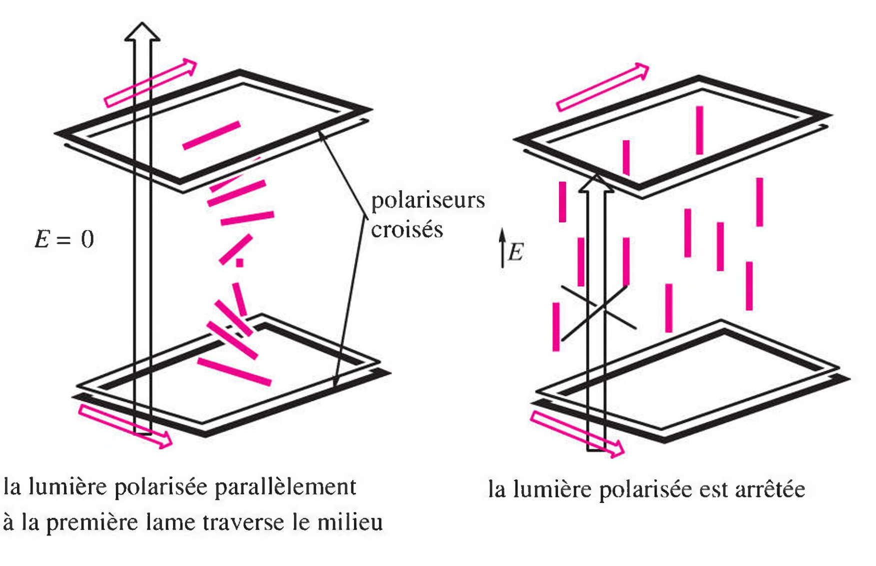
Les cristaux liquides sont formés avec des molécules sensibles au champ magnétique. Dans un champ **B**, elles s'alignent parallèlement à lui. Cette transition est appelée « transition de Fredericks » (figure).



Il y a compétition entre l'ancrage aux parois et l'orientation dans la direction de **B**. Il existe un champ seuil $\mathbf{B_C}$. Si B est inférieur à B_C, l'échantillon reste aligné ; s'il est supérieur, les molécules s'orientent dans la direction du champ.

3. Alignement dans un champ électrique, affichage

Les nématiques portant un groupe très polarisable, comme par exemple le groupe C≡N, s'alignent dans un champ électrique. Cette propriété permet de les utiliser pour l'affichage (montre, écran plat), comme illustré dans la figure suivante.



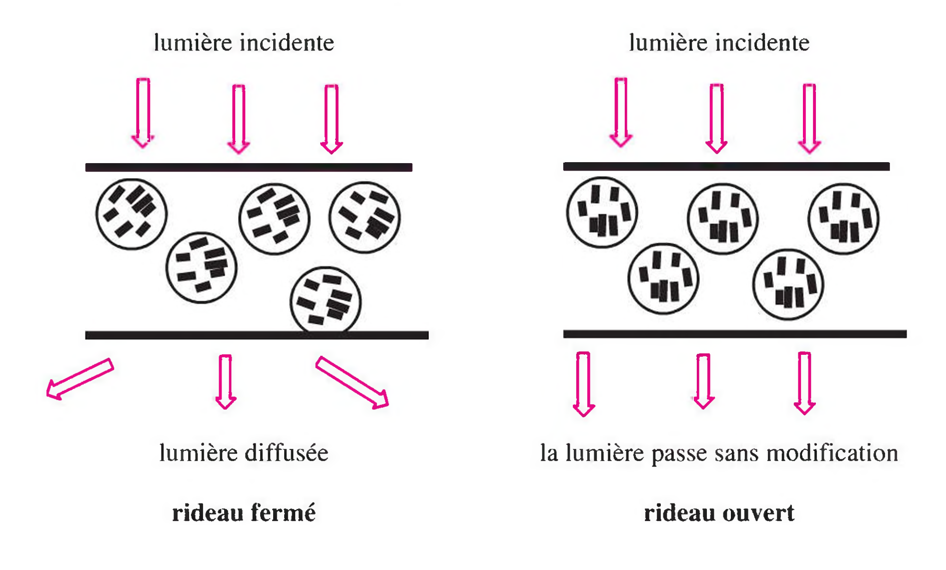
la lumière polarisée parallèlement
à la première lame traverse le milieu

la lumière polarisée est arrêtée

(direction de polarisation de la lame)

Le nématique est situé entre **deux lames polarisantes croisées**, auxquelles sont accolées deux plaques minces conductrices. Dans l'état initial, le champ électrique est nul, **E = 0**, les molécules ont un arrangement twisté, imposé par les conditions d'ancrage sur chaque plaque. La polarisation de la lumière suit l'orientation du directeur $\vec{n}$ et passe d'une orientation initiale à la direction perpendiculaire (à gauche sur la figure). Cette direction de polarisation est celle de la seconde lame : la lumière passe. Au contraire, si l'on applique un champ électrique **E**, les molécules s'alignent et la configuration devient homéotrope. La polarisation de la lumière étant inchangée, il y a extinction entre polariseurs croisés (droite de la figure).

Un principe de même type peut être appliqué à la commande électrique de la transparence d'une vitre (schéma suivant). Des bulles de nématique sont disposées dans le verre, recouvert de deux lames transparentes conductrices. En l'absence de champ électrique, la lumière est diffusée dans toutes les directions. Si un champ est appliqué, les nématiques s'orientent, la lumière passe normalement.



lumière diffusée

rideau fermé

la lumière passe sans modification

rideau ouvert



Les propriétés physiques des polymères

Un polymère est une longue chaîne construite par la répétition de N petites unités « monomères » jointes par des liaisons covalentes. N est le degré de polymérisation, variant de 10^3 à 10^5.

1. Quelques polymères usuels

À titre d'exemple, citons quelques polymères synthétiques très utilisés :

$-[\mathrm{C(H)(H)}-\mathrm{C(H)(C)}]_n-$	$-[\mathrm{C(H)(H)}-\mathrm{C(H)(C_6H_5)}]_n-$	$-[\mathrm{C(H)(H)}-\mathrm{C(H)(Cl)}]_n-$
Polyéthylène (PE) bouteilles	**Polystyrène (PS)** objets durs	**Polychlorure de vinyle (PVC)** skaï, bouteilles
$-[\mathrm{C(H)(H)}-\mathrm{C(CH_3)(COCH_3)}]_n-$	$-[\mathrm{C(H)(H)}-\mathrm{C(H)(H)}-\mathrm{O}]_n-$	$-[\mathrm{Si(CH_3)(CH_3)}-\mathrm{O}]_n-$
Polyméthymétacrylate (PMMA) pare-chocs	**Polyoxyéthylène (POE)** biotechnologies	**Polydiméthylsiloxane (PDMS)** moulage

Dans la suite du texte, on pose $N = n$, par commodité

2. Les états de la matière

Rappelons qu'à l'état cristallin, les corps simples ont une température de fusion T_f bien définie. Pour les polymères, l'état de basse température est proche d'un solide vitreux. En le chauffant, on passe à celui d'un polymère fondu sur une grande plage de température centrée autour d'une valeur T_g. C'est pour cette raison que les polymères ne sont pas reconnus comme des corps simples. C'est Hermann Staudinger (1881-1965) qui le premier a clairement défini la nature des polymères et donné une impulsion considérable à leur chimie. On donne dans la table suivante la température T_g de quelques polymères :

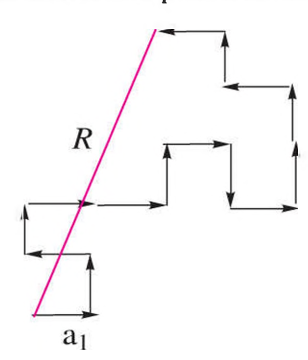
Solide→→ T_g →→Liquide				
T_g (°C)	- 123	- 23	81	100
	PDMS	PB	PVC	PS

Le PDMS et le PB (polybutadiène) sont liquides à la température ambiante et sont utilisés pour faire des élastomères (pneus, caoutchouc synthétique).

3. La chaîne flexible idéale : monomères sans interactions

Considérons un enchaînement de N monomères identiques, disposé dans un milieu où la chaîne est idéale (il n'y a pas d'interactions entre monomères). Il est possible de respecter la configuration d'une chaîne de polymère comme une marche aléatoire, analogue à celle d'un marcheur ivre.

On peut montrer que la chaîne forme une pelote de taille $R_0 = N^{1/2}a$:



4. Chaîne « gonflée » en bon solvant

Si le polymère est mis en solution en bon solvant, chaque monomère préfère s'entourer de molécules de solvant que d'autres monomères, ce qui entraîne un gonflement de la chaîne. Le calcul de Paul Flory (1949) montre que le rayon de la pelote s'écrit : $R = aN^{3/5}$. Ce résultat se généralise pour une chaîne dans un espace de dimension d, $R = aN^{\nu}$ où l'exposant $\nu = 3/(d+2)$.

d	1	2	3	4
ν	1	3/4	3/5	1/2



$d = 4$ n'est pas réelle, mais sert à des simulations numériques (travaux de Pierre-Gilles de Gennes).

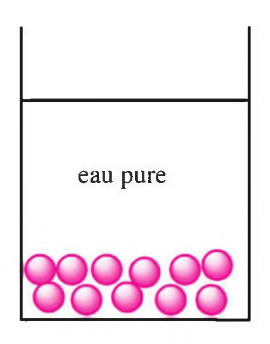


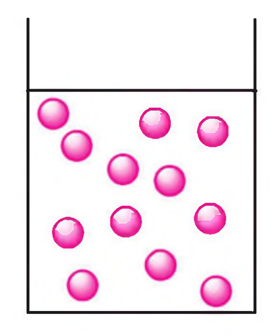
Les brosses de polymères

Les polymères sont utilisés comme additifs dans la formulation de nombreux produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques et peintures. Ils ont un double rôle d'épaississants et de stabilisants.

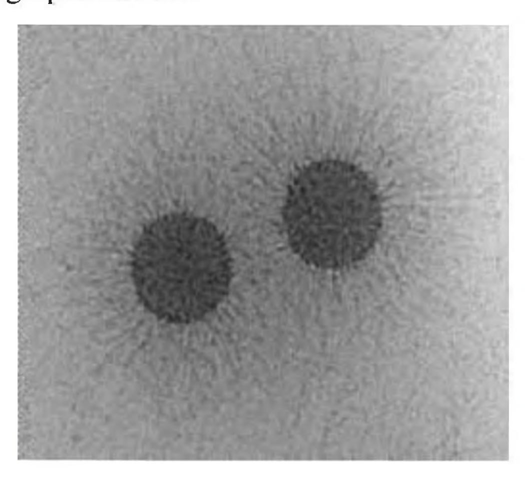
1. Un exemple ancien : l'encre de Chine

L'encre de Chine à base de poudre de carbone a été inventée par les Égyptiens (vers 4 000 avant J.-C.). Plusieurs techniques, toujours employées, utilisaient du noir de carbone, mis en suspension dans l'eau avec différents liants organiques. Dans l'eau pure, la suspension colloïdale flocule rapidement. Mais par exemple, en présence de gomme arabique, un polysaccharide naturel, la suspension reste stable pendant des années.



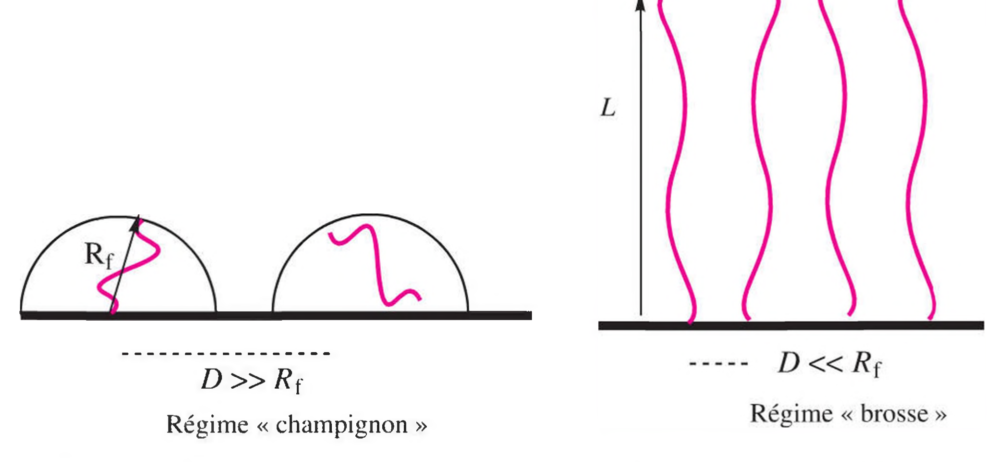


Dans l'eau pure, les grains de carbone s'attirent par des forces de van der Waals, se collent et finissent par précipiter. L'énergie d'interaction entre deux grains est $U = k_B T\mathrm{R}/d$ où R est le rayon de la particule et d la distance au contact (d est de l'ordre du nm). Cette énergie est très grande et, pour stabiliser la suspension, il faut empêcher les grains de s'approcher les uns des autres. Ceci est réalisé en greffant des longues chaînes de polymères à la surface des grains, formant une couronne (corona, voir photo) qui sera décrite au paragraphe suivant.



2. La configuration d'une brosse de polymère

Considérons une surface greffée avec de longues chaînes de polymères (comportant N monomères) où D est la distance entre les points de greffage, R_f la taille moyenne de la chaîne et a la taille d'un monomère. Lorsque la brosse est immergée dans un bon solvant, deux cas peuvent se présenter :



- $D >> R_f$. Les chaînes sont isolées et forment des pelotes occupant un volume R_f^3 où $R_f = aN^{3/5}$. Ce type de configuration porte le nom imagé de « régime champignon ».
- $D << R_f$. Les chaînes s'assemblent en motifs parallèles, composant ainsi le « régime brosse » qui rappelle l'assemblage des molécules de détergent à l'interface avec l'eau. L'épaisseur L de la brosse est $L = Na(a/D)^{2/3}$.

Exemple

Quelques applications

- **Stabilisation** des suspensions colloïdales et des émulsions.
- **Biotechnologie**. Les brosses de polymères hydrosolubles sont utilisées pour empêcher les protéines de s'adsorber sur les implants. Un autre exemple est celui des vésicules « furtives ». Les vésicules injectées dans le sang sont détruites en moins d'une heure, alors que si les vésicules sont entourées de PEG (polyéthylèneglycol), elles y restent plusieurs jours.
- **Promoteur d'adhésion**. L'énergie d'adhésion d'un caoutchouc sur du verre est 50 à 100 fois plus élevée si le verre est greffé de longues chaînes de polymère, qui s'interpénètrent avec le caoutchouc.



Pierre-Gilles de Gennes, le bâtisseur de la matière molle



P.-G. de Gennes a eu une carrière spectaculaire marquée par de nombreuses contributions essentielles en physique théorique de la matière condensée qui couvrent un spectre très large de disciplines : magnétisme, supraconductivité, cristaux liquides, polymères, colloïdes, mouillage et adhésion, biophysique et neuroscience. Ses travaux ont été couronnés par le prix Nobel de physique en 1991. Bien que la liste de ses travaux soit très impressionnante, l'importance de son œuvre repose surtout sur son style de recherche qui est basé sur l'idée que, au moins qualitativement, tous les phénomènes physiques peuvent être expliqués en termes simples en contact permanent avec l'expérience et le monde industriel.

Une caractéristique de son approche est de s'appuyer sur les principes physiques de base en utilisant un minimum de formalisme mathématique.

P.-G. de Gennes utilise sa vaste culture en physique de la matière condensée pour faire des analogies entre diverses disciplines. Un exemple superbe vient des cristaux liquides où il a réalisé que l'énergie libre élastique d'une phase smectique A (phase formée par un empilement ordonné de lamelles qui sont toutes liquides dans chaque couche) est analogue à l'énergie libre d'un supraconducteur dans un champ magnétique. Ensuite en redéfinissant les paramètres, la plupart des prédictions de la supraconductivité ont pu être appliquées directement aux phases smectiques.

Professeur au Collège de France (1971-2002), il a su faire partager sa passion pour la recherche non seulement à sa communauté, mais aussi à un public large grâce à 30 ans d'enseignement. C'était un orateur remarquable, invité à faire de nombreuses conférences destinées à un vaste auditoire, souvent de lycéens. Durant la même période, directeur de l'École supérieure de physique et chimie industrielles de la ville de Paris, il a pu mettre en œuvre ses principes de formation d'ingénieurs et de chercheurs, en donnant une grande importance à l'observation et au travail expérimental, en limitant le nombre de cours à l'essentiel pour donner du temps à la réflexion.

P.-G. de Gennes est un exemple qui montre comment une combinaison d'excellente éducation, de travail intense, de merveilleuse intuition, d'esprit créatif et de souci des problèmes des gens peut produire une science qui a un impact immédiat. Sa passion insatiable de découvertes, son style et ses idées sont un exemple pour les générations futures.



Pour chaque question, une seule réponse est exacte (les réponses sont au verso).

10.1 Choisir l'ordre de grandeur de l'énergie des interactions de van der Waals :

- ❑ **a.** 0,1 k_BT
- ❑ **b.** 1 k_BT
- ❑ **c.** 10 k_BT

10.2 Cocher la proposition vraie :

- ❑ **a.** Le sel stabilise une suspension colloïdale chargée.
- ❑ **b.** Un insecte coule si on ajoute du détergent dans la mare.
- ❑ **c.** Deux plaques s'attirent si on écrase une goutte de mercure entre elles.

10.3 Un film d'huile d'un nanomètre d'épaisseur calme la mer agitée :

- ❑ **a.** Vrai
- ❑ **b.** Faux

10.4 Les cheveux se collent lorsqu'ils sont mouillés :

- ❑ **a.** à cause des interactions électrostatiques.
- ❑ **b.** à cause des forces capillaires.

10.5 Quel poids peut-on attacher à une plaque de verre tenue à un support par une goutte d'eau écrasée mouillant les deux surfaces ($\theta = 0$), de rayon $R = 5$ cm et d'épaisseur $H = 10$ µm ?

- ❑ **a.** 1 g
- ❑ **b.** 1 kg
- ❑ **c.** 1 tonne

10.6 La tension superficielle du benzène est de 29 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ et son volume molaire est de 90 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. À quelle hauteur le benzène monte-il dans un capillaire mouillant de 0,1 mm de rayon ?

- ❑ **a.** 6,6 mm
- ❑ **b.** 6,6 cm
- ❑ **c.** 6,6 m

10.7 Le rayon d'une chaîne de polymère en bon solvant est donné par la relation : $R = N^{\nu}a$. Parmi ces valeurs de ν, laquelle correspond à $d = 2$?

- ❑ **a.** 3/5
- ❑ **b.** 3/4
- ❑ **c.** 1

Réponses

10.1 **b**. Les interactions de van der Waals ont une énergie comparable à l'agitation thermique $k_B T$.

10.2 **b.** Les insectes ont les pattes recouvertes de substance hydrophobe qui repousse l'eau et leur permette de se maintenir à sa surface, l'insecte est porté par les forces capillaires. Un détergent est amphiphile, il diminue la tension superficielle γ de l'eau, l'insecte coule. La réponse (a) est fausse, le sel déstabilise une suspension colloïdale. La proposition (c) est fausse, le mercure est non mouillant et ne peut assurer l'adhésion des deux plaques de verre elles.

10.3 **a**. La couche d'huile change l'hydrodynamique interfaciale.

10.4 **b.** À cause des forces capillaires.

10.5 **b**. Les deux surfaces de verre mouillées s'attirent et se collent fortement entre elles. La pression de Laplace entre les deux gouttes est négative et conduit à une force portante. $P_i - P_0 = -2\gamma/H$, $|P| = Mg = 2\gamma\pi R^2/H \Rightarrow M = 1$ kg

10.6 **b**. On résout les équations suivantes : $\rho g H = 2\gamma/R$, $\rho = 870$ kg · m^{-3}, donc $H = 6{,}6$ cm

10.7 **b**. Les relations entre R, N, ν, a, et d donnent la solution : pour $d = 2$ est $\nu = 3/4$.



Annexes





Noms et masses atomiques relatives des éléments

Nom	Z	Symbole	Masse atomique	Nom	Z	Symbole	Masse atomique
Actinium	89	^{227}Ac	227,0	Mendélévium	101	^{256}Md	256,1
Aluminium	13	Al	26,98	Mercure	80	Hg	200,6
Américium	95	^{243}Am	243,1	Molybdène	42	Mo	95,94
Antimoine	51	Sb	121,8	Néodyme	60	Nd	144,2
Argent	47	Ag	107,9	Néon	10	Ne	20,18
Argon	18	Ar	39,95	Neptunium	93	^{237}Np	237,0
Arsenic	33	As	74,92	Nickel	28	Ni	58,69
Astate	85	^{210}At	210,0	Niobium	41	Nb	92,21
Azote	7	N	14,01	Nobélium	102	^{259}No	259,1
Baryum	56	Ba	137,3	Or	79	Au	197,0
Berkelium	97	^{247}Bk	247,1	Osmium	76	Os	190,2
Béryllium	4	Be	9,012	Oxygène	8	O	16,00
Bismuth	83	Bi	209,0	Palladium	46	Pd	106,4
Bore	5	B	10,81	Phosphore	15	P	30,97
Brome	35	Br	79,90	Platine	78	Pt	195,1
Cadmium	48	Cd	112,4	Plomb	82	Pb	207,2
Calcium	20	Ca	40,08	Plutonium	94	^{239}Pu	239,1
Californium	98	^{252}Cf	252,1	Polonium	84	^{210}Po	210,0
Carbone	6	C	12,01	Potassium	19	K	39,10
Cérium	58	Ce	140,1	Praséodyme	59	Pr	140,9
Césium	55	Cs	132,9	Prométhium	61	^{145}Pm	144,9
Chlore	17	Cl	35,45	Proctatinium	91	^{231}Pa	231,0
Chrome	24	Cr	52,00	Radium	88	^{226}Ra	226,0
Cobalt	27	Co	58,93	Radon	86	^{222}Rn	222,0
Cuivre	29	Cu	63,55	Rhénium	75	Re	186,2
Curium	96	^{247}Cm	247,1	Rhodium	45	Rh	102,9
Dysprosium	66	Dy	162,5	Rubidium	37	Rb	85,47
Einsteinium	99	^{252}Es	252,1	Ruthénium	44	Ru	101,1
Erbium	68	Er	167,3	Samarium	62	Sm	150,4
Étain	50	Sn	118,7	Scandium	21	Sc	44,96
Europium	63	Eu	152,0	Selenium	34	Se	78,96 ± 3
Fer	26	Fe	55,85	Silicium	14	Si	28,09
Fermium	100	^{257}Fm	257,1	Sodium	11	Na	22,99
Fluor	9	F	19,00	Soufre	16	S	32,07
Francium	87	^{223}Fr	223,0	Strantium	38	Sr	87,62
Gadolinium	64	Gd	157,3	Tantale	73	Ta	180,9
Gallium	31	Ga	69,72	Technétium	43	^{99}Tc	98,91
Germanium	32	Ge	72,59 ±3	Tellure	52	Te	127,6
Hafnium	72	Hf	178,5	Terbium	65	Tb	158,9
Hélium	2	He	4,003	Thallium	81	Tl	204,4
Holmium	67	Ho	164,9	Thorium	90	Th	232,0
Hydrogène	1	H	1,008	Thulium	69	Tm	168,9
Indium	49	In	114,8	Titane	22	Ti	47,88 ± 3
Iode	53	I	126,9	Tungstène	74	W	183,9
Iridium	77	Ir	192,2	Uranium	92	U	238,0
Krypton	36	Kr	83,80	Vanadium	23	V	50,94
Lanthane	57	La	138,9	Xénon	54	Xe	131,3
Lawrencium	103	^{260}Lr	260,1	Ytterbium	70	Yb	173,0
Lithium	3	Li	6,941 ± 2	Yttrium	39	Y	88,91
Lutétium	71	Lu	175,0	Zinc	30	Zn	65,39 ± 2
Magnésium	12	Mg	24,31	Zirconium	40	Zr	91,22
Manganèse	25	Mn	54,94				

Périodes de quelques isotopes radioactifs

^{3}H (Tritium)	12,3 a
^{14}C	5 700 a
^{36}Cl	3×10^{4} a
^{58}Co	71 j
^{60}Co	5,27 a
^{51}Cr	27 j
^{134}Cs	2,0 a
^{135}Cs	3×10^{6} a
^{137}Cs	30 a
^{64}Cu	12,8 h
^{55}Fe	2,6 a
^{59}Fe	45 j
^{40}K	10^{9} a
^{42}K	12,4 h
^{59}Ni	8×10^{4} a
^{63}Ni	125 a
^{32}P	14,2 j
^{202}Pb	10^{5} a
^{210}Pb	19,4 a
^{35}S	88 j
^{113}Sn	119 j
^{233}U	$1,6 \times 10^{5}$ a
^{234}U	$2,5 \times 10^{5}$ a
^{235}U	$7,1 \times 10^{8}$ a
^{238}U	$4,5 \times 10^{9}$ a
^{239}Pu	24 300 a
^{241}Pu	13 a
^{242}Pu	$3,8 \times 10^{5}$ a

Unités : s (seconde), h (heure), j (jour), a (an)

fiche 190 Fonctions d'onde hydrogénoïdes normalisées

Solutions analytiques pour l'atome hydrogénoïde (*Z* variable)

n	ℓ	m	$R_{n\ell}$	$Y_{\ell m}$	$\Psi_{n\ell m}$
1	0	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{(-Zr/a_0)}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\Psi(1s)=\frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{(-Zr/a_0)}$
2	0	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{(-Zr/2a_0)}$	$\frac{1}{2\sqrt{\pi}}$	$\Psi(2s)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{(-Zr/2a_0)}$
2	1	0	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{(-Zr/2a_0)}$	$\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\cos\theta$	$\Psi(2p_z)=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{(-Zr/2a_0)}\cos\theta$
2	1	±1	$\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2}\frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{(-Zr/2a_0)}$	$\pm\frac{1}{2}\sqrt{\frac{3}{2\pi}}\sin\theta\, e^{(\pm i\phi)}$	$\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{(-Zr/2a_0)}\sin\theta\, e^{(\pm i\phi)}$

On en déduit deux solutions réelles :

$$\Psi(2p_x)=\frac{1}{\sqrt{2}}[\psi(+)+\psi(-)]$$

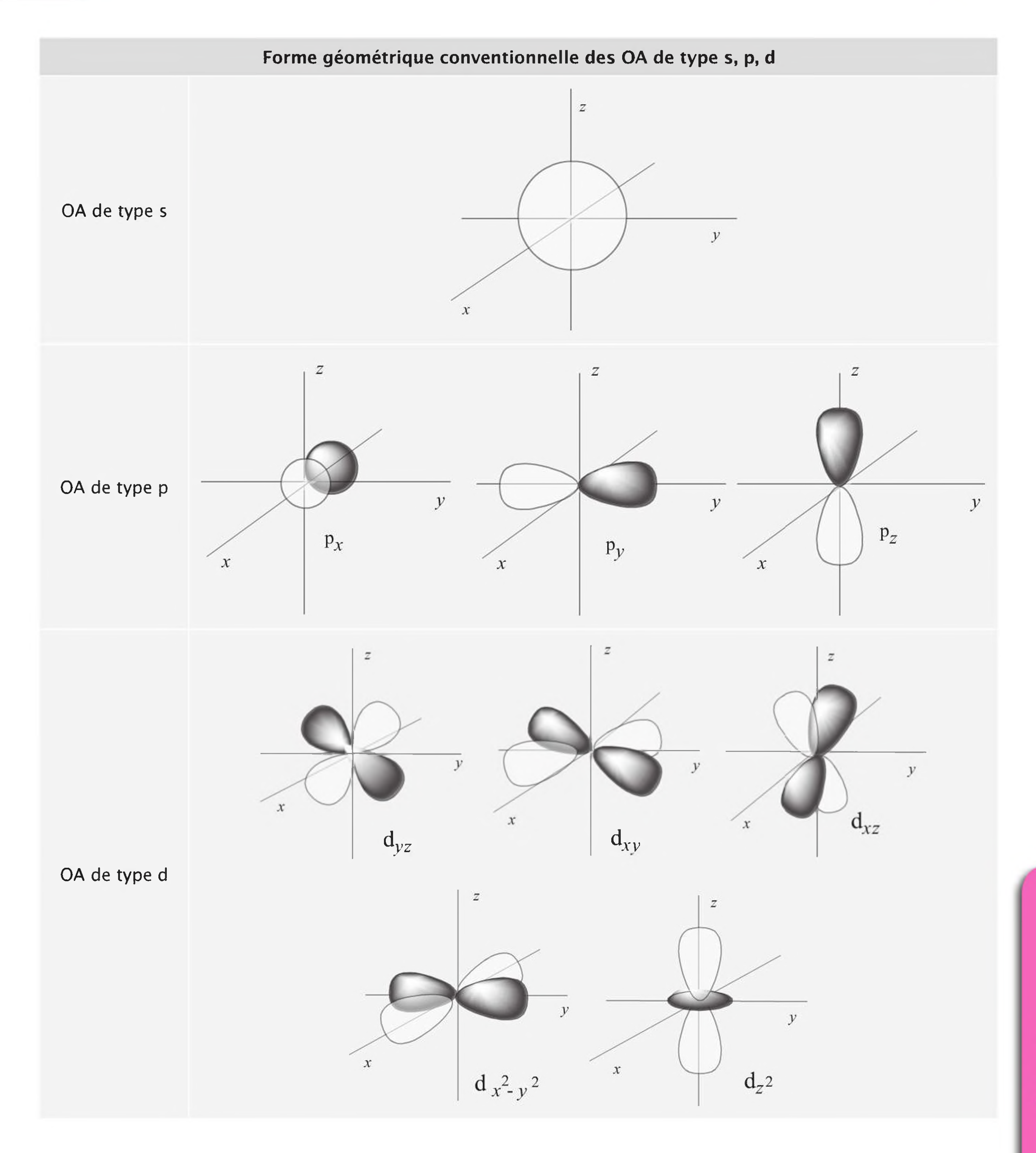
$$=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{(-Zr/2a_0)}\sin\theta\cos\phi$$

$$\Psi(2p_y)=\frac{1}{i\sqrt{2}}[\psi(+)-\psi(-)]$$

$$=\frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)e^{(-Zr/2a_0)}\sin\theta\sin\phi$$

fiche 191

Formes géométriques des orbitales atomiques





Énergies des orbitales atomiques des éléments de H à Ne

Valeurs absolues des énergies des OA de H à Ar (en unités atomiques) (d'après O. Kahn, M. -F. Koenig, *Données fondamentales pour la chimie*, Hermann, 1972)

Élément	1s	2s	2p	3s	3p
H	0,50000				
He	0,91796				
Li	2,47775	0,19632			
Be	4,73267	0,30927			
B	7,69528	0,49468	0,30987		
C	11,32552	0,70563	0,43334		
N	15,62892	0,94523	0,56753		
O	20,66864	1,24428	0,63186		
F	26,38294	1,57255	0,73001		
Ne	32,77276	1,93048	0,85048		
Na	40,47849	2,79702	1,51813	0,18211	
Mg	49,03165	3,76768	2,281219	0,25304	
Al	58,501128	4,91094	3,21858	0,39348	0,21017
Si	68,81244	6,15659	4,25611	0,53991	0,29709
P	79,96982	7,51119	5,40105	0,69645	0,39170
S	92,00461	9,00446	6,68268	0,87963	0,43739
Cl	104,88465	10,60775	8,07250	1,078310	0,50652
Ar	118,61064	12,32244	9,57176	1,27752	0,59116

fiche 193

Configurations électroniques des éléments

Les symboles tels que [He], [Kr], etc. représentent l'ensemble des électrons de cœur.
* : exceptions à la règle de Klechkowski.

Remplissage électronique des couches de valence des éléments

1	H	$1s^1$				37	Rb	[Kr]	$5s^1$		
2	He	$1s^2$				38	Sr	[Kr]	$5s^2$		
						39	Y	[Kr]	$4d^1$	$5s^2$	
3	Li	[He]	$2s^1$			40	Zr	[Kr]	$4d^2$	$5s^2$	
4	Be	[He]	$2s^2$			41	Nb*	[Kr]	$4d^4$	$5s^1$	
5	B	[He]	$2s^2$	$2p^1$		42	Mo*	[Kr]	$4d^5$	$5s^1$	
6	C	[He]	$2s^2$	$2p^2$		43	Tc	[Kr]	$4d^5$	$5s^2$	
7	N	[He]	$2s^2$	$2p^3$		44	Ru*	[Kr]	$4d^7$	$5s^1$	
8	O	[He]	$2s^2$	$2p^4$		45	Rh*	[Kr]	$4d^8$	$5s^1$	
9	F	[He]	$2s^2$	$2p^5$		46	Pd*	[Kr]	$4d^{10}$		
10	Ne	[He]	$2s^2$	$2p^6$		47	Ag*	[Kr]	$4d^{10}$	$5s^1$	
						48	Cd	[Kr]	$4d^{10}$	$5s^2$	
11	Na	[Ne]	$3s^1$			49	In	[Kr]	$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^1$
12	Mg	[Ne]	$3s^2$			50	Sn	[Kr]	$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^2$
13	Al	[Ne]	$3s^2$	$3p^1$		51	Sb	[Kr]	$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^3$
14	Si	[Ne]	$3s^2$	$3p^2$		52	Te	[Kr]	$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^4$
15	P	[Ne]	$3s^2$	$3p^3$		53	I	[Kr]	$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^5$
16	S	[Ne]	$3s^2$	$3p^4$		54	Xe	[Kr]	$4d^{10}$	$5s^2$	$5p^6$
17	Cl	[Ne]	$3s^2$	$3p^5$							
18	Ar	[Ne]	$3s^2$	$3p^6$		55	Cs	[Xe]	$6s^1$		
						56	Ba	[Xe]	$6s^2$		
19	K	[Ar]	$4s^1$			57	La*	[Xe]	$5d^1$	$6s^2$	
20	Ca	[Ar]	$4s^2$			58	Ce*	[Xe]	$4f^1$	$5d^1$	$6s^2$
21	Sc	[Ar]	$3d^1$	$4s^2$		59	Pr	[Xe]	$4f^3$	$6s^2$	
22	Ti	[Ar]	$3d^2$	$4s^2$		60	Nd	[Xe]	$4f^4$	$6s^2$	
23	V	[Ar]	$3d^3$	$4s^2$		61	Pm	[Xe]	$4f^5$	$6s^2$	
24	Cr*	[Ar]	$3d^5$	$4s^1$		62	Sm	[Xe]	$4f^6$	$6s^2$	
25	Mn	[Ar]	$3d^5$	$4s^2$		63	Eu	[Xe]	$4f^7$	$6s^2$	
26	Fe	[Ar]	$3d^6$	$4s^2$		64	Gd*	[Xe]	$4f^7$	$5d^1$	$6s^2$
27	Co	[Ar]	$3d^7$	$4s^2$		65	Tb	[Xe]	$4f^9$	$6s^2$	
28	Ni	[Ar]	$3d^8$	$4s^2$		66	Dy	[Xe]	$4f^{10}$	$6s^2$	
29	Cu*	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^1$		67	Ho	[Xe]	$4f^{11}$	$6s^2$	
30	Zn	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$		68	Er	[Xe]	$4f^{12}$	$6s^2$	
31	Ga	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^1$	69	Tm	[Xe]	$4f^{13}$	$6s^2$	
32	Ge	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^2$	70	Yb	[Xe]	$4f^{14}$	$6s^2$	
33	As	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^3$	71	Lu	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^1$	$6s^2$
34	Se	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^4$	72	Hf	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^2$	$6s^2$
35	Br	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^5$	73	Ta	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^3$	$6s^2$
36	Kr	[Ar]	$3d^{10}$	$4s^2$	$4p^6$	74	W	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^4$	$6s^2$

Remplissage électronique des couches de valence des éléments (suite)

75	Re	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{5}$	$6s^{2}$	
76	Os	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{6}$	$6s^{2}$	
77	Ir	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{7}$	$6s^{2}$	
78	Pt*	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{9}$	$6s^{1}$	
79	Au*	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^{1}$	
80	Hg	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^{2}$	
81	Tl	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^{2}$	$6p^{1}$
82	Pb	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^{2}$	$6p^{2}$
83	Bi	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^{2}$	$6p^{3}$
84	Po	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^{2}$	$6p^{4}$
85	At	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^{2}$	$6p^{5}$
86	Rn	[Xe]	$4f^{14}$	$5d^{10}$	$6s^{2}$	$6p^{6}$
87	Fr	[Rn]	$7s^{1}$			
88	Ra	[Rn]	$7s^{2}$			
89	Ac*	[Rn]	$6d^{1}$	$7s^{2}$		

90	Th*	[Rn]	$6d^{2}$	$7s^{2}$	
91	Pa*	[Rn]	$5f^{2}$	$6d^{1}$	$7s^{2}$
92	U*	[Rn]	$5f^{3}$	$6d^{1}$	$7s^{2}$
93	Np*	[Rn]	$5f^{4}$	$6d^{1}$	$7s^{2}$
94	Pu	[Rn]	$5f^{6}$	$7s^{2}$	
95	Am	[Rn]	$5f^{7}$	$7s^{2}$	
96	Cm*	[Rn]	$5f^{7}$	$6d^{1}$	$7s^{2}$
97	Bk	[Rn]	$5f^{9}$	$7s^{2}$	
98	Cf	[Rn]	$5f^{10}$	$7s^{2}$	
99	Es	[Rn]	$5f^{11}$	$7s^{2}$	
100	Fm	[Rn]	$5f^{12}$	$7s^{2}$	
101	Md	[Rn]	$5f^{13}$	$7s^{2}$	
102	No	[Rn]	$5f^{14}$	$7s^{2}$	
103	Lr	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{1}$	$7s^{2}$
104	Unq	[Rn]	$5f^{14}$	$6d^{2}$	$7s^{2}$

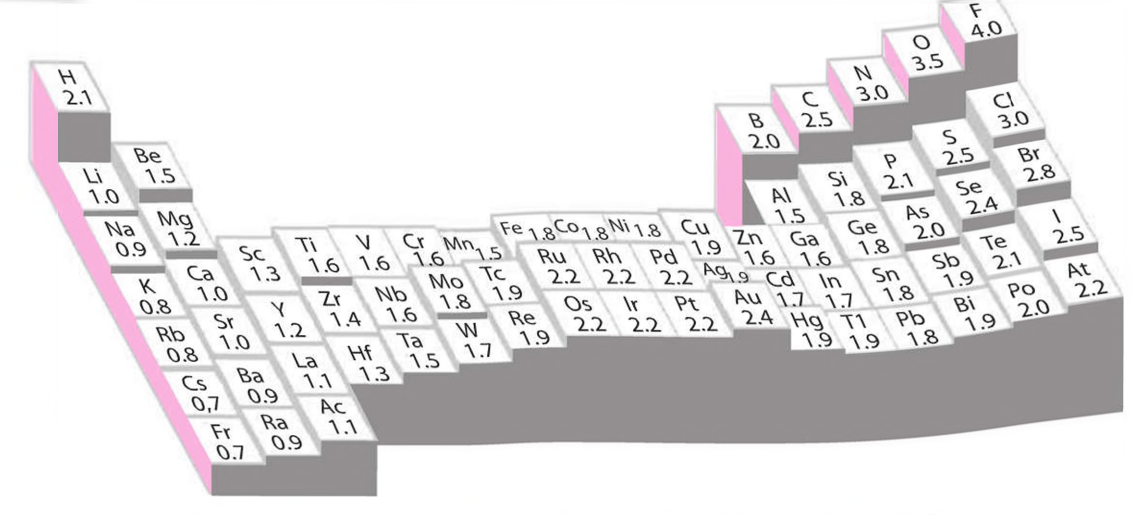


Rayon covalent des éléments de H à Ar

Rayons covalents des éléments de H à Ar (ce rayon est égal à la moitié de la longueur de la molécule diatomique homonucléaire). Valeurs en pm.

H 32							He 93
Li 123	Be 90	B 82	C 77	N 75	O 73	F 72	Ne 71
Na 154	Mg 136	Al 118	Si 111	P 106	S 102	Cl 99	Ar 98

fiche 195 Électronégativité



Variations de l'électronégativité en fonction de la position dans la classification périodique (échelle de Pauling)

fiche 196 Conversions et rapports au SI de quelques unités usuelles

Unités utilisées avec le SI

Grandeur physique	Unité	Symbole de l'unité	Valeur en unités SI
temps	minute	min	60 s
temps	heure	h	3 600 s
temps	jour	d	86 400 s
angle plan	degré	°	$(\pi/180)$ rad
volume	litre	l, L	10^{-3} m^3
masse	tonne	t	10^3 kg
longueur	Angström	Å	10^{-10} m
pression	bar	bar	10^5 Pa
énergie	électronvolt	eV	$1{,}602\ 18 \times 10^{-19}$ J
masse	unité de masse atomique unifiée	u	$1{,}660\ 54 \times 10^{-27}$ kg

Autres unités

force	dyne	dyn	10^{-5}	N
pression	atmosphère de référence	atm	101 325	Pa
	torr (mmHg)	Torr	133,322	Pa
énergie	erg	erg	10^{-7}	J
	calorie thermochimique	cal_{th}	4,184	J



pK_a de quelques couples en solution aqueuse à 298 K

Couple acide/base	pK_a
$H_3O^+/H2O$	0
$H_2C_2O_4/HC_2O_4^-$	0,7
HSO_4^-/SO_4^{2-}	2,0
$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	2,1
HF/F^-	3,2
HNO_2/NO_2^-	3,3
$HCOOH/HCOO^-$	3,8
$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	4,2
$HC_2O_4–/C_2O_4^{2-}$	4,3
CH_3COOH/CH_3COO^-	4,8
CO_2/HCO_3^-	6,4
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	7,2
$HClO/ClO^-$	7,5
NH_4^+/NH_3	9,2
HCN/CN^-	9,3
HCO_3^-/CO_3^{2-}	10,3
HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	12,4
H_2O/OH^-	14

fiche 198 Produits de solubilité de quelques solides en solution aqueuse à 298 K

Solide	pK_s
AgOH	7,7
AgCl	9,7
AgBr	12,3
AgI	16,1
Ag_2CrO_4	11,9
Ag_2CO_3	11,1
$Al(OH)_3$	32,3
AuI	16,0
Au(OH)	19,1
$Au(OH)_3$	44,1
$Ba(OH)_2$	2,3
$Bi(OH)_3$	30,0
$CaCO_3$	8,4
CaC_2O_4	8,6
$Ca(OH)_2$	5,3
$CaSO_4$	4,6
$Cd(IO_3)_2$	7,7
$Cd(OH)_2$	13,9
CuCl	6,7
CuI	12,0
$Cu(IO_3)_2$	7,1
$Cu(OH)_2$	18,5
CuOH	14,0
CuS	35,5
$Fe(OH)_2$	15,1
$FeCO_3$	10,7
$Fe(OH)_3$	38,6
Hg_2Cl_2	17,9
Hg_2SO_4	6,1
$Hg(OH)_2$	25,4
MgC_2O_4	4,1
$Mn(OH)_2$	12,7
$Ni(OH)_2$	17,2
$PbCl_2$	4,8
PbI_2	8,2
$Pb(IO_3)_2$	12,5
PbC_2O_4	10,5
$Pb(OH)_2$	16,1
$PbSO_4$	7,8
PtS	72,1
K_2PtCl_6	5,0
$Sn(OH)_2$	27,0
SnS	25,0
$ZnCO_3$	10
$Zn(OH)_2$	16,9



Potentiels standards de quelques couples redox en solution aqueuse à 298 K

Couple redox	Potentiel (V/ESH)
$Li^+ + e^- \Leftrightarrow Li$	– 3,05
$K^+ + e^- \Leftrightarrow K$	– 2,92
$Na^+ + e^- \Leftrightarrow Na$	– 2,71
$Ca^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Ca$	– 2,76
$2\ H_2O + 2\ e^- \Leftrightarrow H_2 + 2\ OH^-$	– 0,83
$Zn^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Zn$	– 0,76
$Fe^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Fe$	– 0,41
$Cd^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Cd$	– 0,40
$In^{3+} + 3\ e^- \Leftrightarrow In$	– 0,34
$Co^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Co$	– 0,28
$Ni^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Ni$	– 0,23
$Sn^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Sn$	– 0,14
$Pb^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Pb$	– 0,13
$Fe^{3+} + 3\ e^- \Leftrightarrow Fe$	– 0,04
$2\ H^+ + 2\ e^- \Leftrightarrow H_2$	0,00
$Sn^{4+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Sn^{2+}$	0,15
$IO_3^- + 3\ H_2O + 6\ e^- \Leftrightarrow I^- + 6\ OH^-$	0,26
$Hg_2Cl_2 + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ Hg + 2\ Cl^-$	0,27
$Cu^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Cu$	0,34
$Cu^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow Cu(Hg)$	0,35
$O_2 + 2\ H_2O + 4\ e^- \Leftrightarrow 4\ OH^-$	0,40
$Cu^+ + e^- \Leftrightarrow Cu$	0,52
$I_2 + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ I^-$	0,54
$Hg_2SO_4 + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ Hg + SO_4^{2-}$	0,62
$UO_2^{2+} + 4\ H^+ + 2\ e^- \Leftrightarrow U^{4+} + 2\ H_2O$	0,62
$O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \Leftrightarrow H_2O_2$	0,68
$Fe^{3+} + e^- \Leftrightarrow Fe^{2+}$	0,77
$Ag^+ + e^- \Leftrightarrow Ag$	0,80
$Hg_2^{2+} + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ Hg$	0,80
$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \Leftrightarrow 2\ H_2O$	1,23
$Cr_2O_7^{2-} + 14\ H^+ + 6\ e^- \Leftrightarrow 2\ Cr^{3+} + 7\ H_2O$	1,33
$Cl_2 + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ Cl^-$	1,36
$Ce^{4+} + e^- \Leftrightarrow Ce^{3+}$	1,44
$HClO + H^+ + 2\ e^- \Leftrightarrow Cl^- + H_2O$	1,49
$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \Leftrightarrow Mn^{2+} + 4\ H_2O$	1,49
$HClO + H^+ + e^- \Leftrightarrow \frac{1}{2}\ Cl_2 + H_2O$	1,63
$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ H_2O$	1,78
$S_2O_8^{2-} + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ SO_4^{2-}$	2,00
$F_2 + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ F^-$	2,85
$F_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \Leftrightarrow 2\ HF$	3,03

fiche 200 Classification des aminoacides

Chaîne latérale hydrophobe (non polaire)			
$R = -H$	glycine (Gly, G)	$R = -CH_2-\langle\bigcirc\rangle$	phénylalanine (Phe, F)
$R = -CH_3$	alanine (Ala, A)	$R = -CH_2-\langle\bigcirc\bigcirc\rangle_{NH}$	tryptophane (Trp, W)
$R = -CH<^{CH_3}_{CH_3}$	valine (Val, V)	CH_2-CH_2 $CH_2 \quad C_{\alpha}H$ $NH \quad COOH$	proline (Pro, P)
$R = -CH_2-CH<^{CH_3}_{CH_3}$	leucine (Leu, L)		
$R = -\underset{\vert}{\overset{CH_3}{CH}}-CH_2-CH_3$	isoleucine (Ile, I)		
$R = -(CH_2)_2-S-CH_3$	méthionine (Met, M)		

Chaîne latérale hydrophile (polaire) «neutre»			
$R = -CH_2-OH$	sérine (Ser, S)	$R = -CH_2-\langle\bigcirc\rangle-OH$	tyrosine (Tyr, Y)
$R = -\underset{CH_3}{\underset{\vert}{CH}}-OH$	thréonine (Thr, T)		
$R = -CH_2-CO-NH_2$	asparagine (Asn, N)		
$R = -(CH_2)_2-CO-NH_2$	glutamine (Gln, Q)		
$R = -CH_2-SH$	cystéine (Cys, C)		

Chaîne latérale hydrophile (polaire) basique		Chaîne latérale hydrophile (polaire) acide	
$R = -(CH_2)_4-NH_2$	lysine (Lys, K)	$R = -CH_2-COOH$	acide aspartique (Asp, D)
$R = -(CH_2)_3-NH-C<^{=NH}_{NH_2}$	arginine (Arg, R)	$R = -(CH_2)_2-COOH$	acide glutamique (Glu, E)
$R = -CH_2-CH-CH$ $HN \bigcirc N$ CH	histidine (His, H)		

Corrigés des exercices



Corrigés des exercices du chapitre 1

1.1 La masse d'une mole de grains est égale à :
$M = 6{,}022 \times 10^{23} \times 3 \times 10^{-9} = 1{,}807 \times 10^{15}$ kg
Cette valeur est proche des réserves de charbon estimées dans le monde.

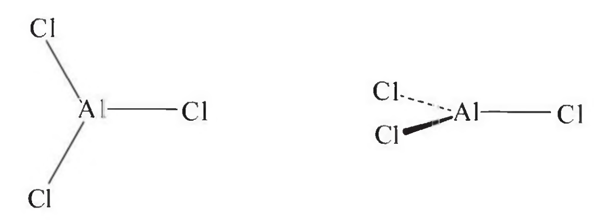
1.2 En convertissant les données en litres (système SI) le nombre N de cuillers à café contenues dans l'océan Atlantique est :

$$N = \frac{3{,}237 \times 10^{17}}{5 \times 10^{-6}} = 0{,}674 \times 10^{23}$$

Ce nombre vaut approximativement un dixième de mole.

1.3 18 ; 36,5 ; 62 ; 94,9 ; 32 ; 34 ; 208,5.

1.4



1.5

1.6 C_5H_8

1.7 $C_{10}H_{16}$

1.8 $C_{10}H_{16}$ (c'est un isomère de l'α-pinène)

1.9 Écrivons les différentes dimensions mises en jeu, nous avons : F = force × accélération soit $F = kg{\cdot}m{\cdot}s^{-2}$. Égalisons en reprenant $F = qq'/(4p\varepsilon_0 d^2)$. Il vient, en considérant les unités : $kg{\cdot}m{\cdot}s^{-2} = s^2{\cdot}A^2 / \varepsilon_0{\cdot}m^2$, d'où les dimensions de $\varepsilon_0 = m^{-3}{\cdot}kg^{-1}{\cdot}s^4{\cdot}A^2$.

1.10 D'après les équations aux dimensions, on doit avoir :

$$[\chi] = [K] \cdot [PI]$$

L'affinité électronique (AE) a la même dimension que le potentiel d'ionisation (PI) et ces deux grandeurs s'expriment en $kJ \cdot mol^{-1}$. Pour que χ n'ait pas de dimension, il faut donc que la constante K s'exprime en $mol \cdot kJ^{-1}$.

1.11 On a : $[P] = [\Psi]^2 \cdot [V]$. Pour que la probabilité P n'ait pas de dimension, il faut donc que $[\Psi]^2 = [V]^{-1}$; donc $[\Psi] = [V]^{-1/2}$. On en déduit : $[\Psi] = m^{-3/2}$

1.12 **a)** $e^{i(a+b)} = e^{ia} \times e^{ib}$

b) $\cos(a+b) + i\sin(a+b) = (\cos a + i\sin a)(\cos b + i\sin b)$
$= \cos a \times \cos b + i(\cos a \sin b + \sin a \cos b) + i^2 \sin a \sin b$

c) En identifiant les parties réelles et complexes, on obtient (on rappelle que $i^2 = -1$) :

$$\cos(a+b) = \cos a \cos b - \sin a \sin b$$
$$\sin(a+b) = \cos a \sin b + \sin a \cos b$$

1.13 Un calcul analogue donne : $e^{i(a-b)} = e^{ia} \times e^{i-b}$, soit :

$$\cos(a-b) + i\sin(a-b) = (\cos a + i\sin a)(\cos b - i\sin b)$$
$$= \cos a\cos b + i(-\cos a\sin b + \sin a\cos b) - i^2\sin a\sin b$$

On en déduit :

$$\cos(a-b) = \cos a\cos b + \sin a\sin b$$
$$\sin(a-b) = \sin a\cos b - \cos a\sin b$$

1.14 En utilisant les formules démontrées précédemment, on a :

$$\cos(a+\pi) = \cos a\cos\pi - \sin a\sin\pi$$

Comme $\cos\pi = -1$ et $\sin\pi = 0$, on obtient :

$$\cos(a+\pi) = -\cos a$$

De même : $\sin(a+\pi) = \cos a\sin\pi + \sin a\cos\pi = -\sin a$

Un raisonnement analogue conduit aux relations suivantes :

$$\cos(\pi - a) = \cos\pi\cos a + \sin\pi\sin a = -\cos a$$
$$\sin(\pi - a) = \sin\pi\cos a - \cos\pi\sin a = \sin a$$

1.15

a) $(e^{ix})' = (\cos x)' + i(\sin x)'$. Soit comme $(e^{ix})' = ie^{ix}$ on a, $ie^{ix} = i\cos x - \sin x$;

$i(\cos x + i\sin x) = (\cos x)' + i(\sin x)'$.

On a donc en développant :

$$i\cos x - \sin x = (\cos x)' + i(\sin x)'$$

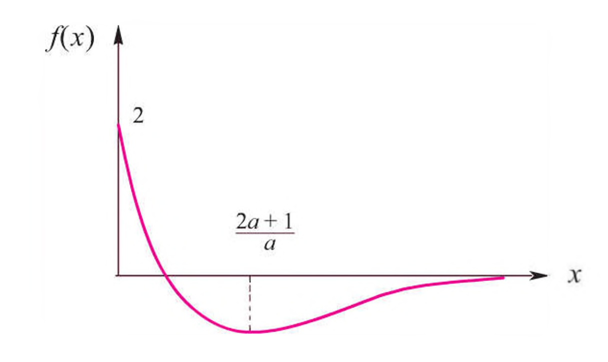
b) En identifiant les parties réelles et imaginaires, on obtient :

$$(\cos x)' = -\sin x$$
$$(\sin x)' = \cos x$$

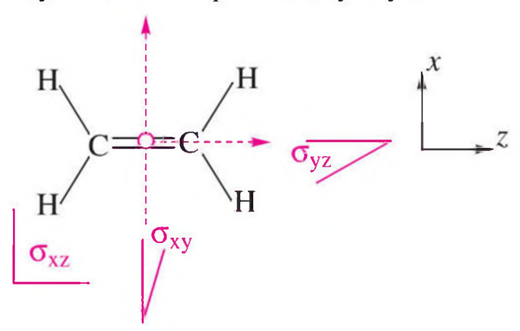
1.16 Si on calcule la dérivée de la fonction gaussienne e^{-x^2}, on obtient :
$(e^{-x^2})' = 2x \times (e^{-x^2})$, fonction qui s'annule en $x = 0$. La tangente de la courbe en 0 est donc une droite horizontale.

1.17 $\int_0^{2L} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)dx = -\left[\frac{L}{n\pi}\cos\frac{n\pi x}{L}\right]_0^{2L} = -\frac{L}{n\pi}(\cos 2n\pi - \cos 0) = 0$

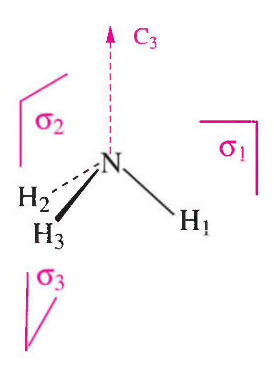
1.18 $f(x)' = -e^{-ax} - a(2-x)e^{-ax} = (ax - 2a - 1)e^{-ax}$. Cette dérivée s'annule en $x = \dfrac{2a+1}{a}$. Elle est décroissante lorsque x est inférieur à cette valeur et croissante au-delà. Son graphe approximatif est :



1.19 Les trois axes sont x, y, z et les trois plans xz, xy et yz.



1.20 Un axe C_3 et trois plans σ_1, σ_2, σ_3.



Corrigés des exercices du chapitre 2

Dans les exercices suivants, l'unité de masse molaire est notée : u.

2.1 Le carbone est l'élément pour lequel $Z = 6$ (6 électrons) Nous avons donc, pour ${}^{14}_{6}C$, $A = 6$ protons + 8 neutrons et pour ${}^{13}_{6}C$, $A = 6$ protons + 7 neutrons. L'uranium est l'élément $Z = 92$, nous avons donc, pour ${}^{235}_{92}U$, $A = 92$ protons + 143 neutrons et pour ${}^{238}_{92}U$, $A = 92$ protons + 146 neutrons

2.2 Nous avons : $238{,}03 = 0{,}993 \times (M_2 + 3) + 0{,}007 \times M_2$. D'où $M_2 = 235{,}05$ u et $M_1 = 238{,}05$ u (les masse molaires réelles sont M_1 (238,0507 u) et M_2 (235,0439 u)).

2.3 L'élément $Z = 17$ est le chlore, Cl. Sa masse M est égale à : $M = 0{,}7578 \times 34{,}96853 + 0{,}2422 \times 36{,}96590 = 35{,}45$ u (expérimentalement 35,4527 u). En prenant u = 1 en première approximation, nous avons les deux isotopes ${}^{35}_{17}Cl$ et ${}^{37}_{17}Cl$.

2.4

a) Nous avons : $9{,}0122 + Dm = 4 \times 1{,}0074 + 5 \times 1{,}0086$, d'où $Dm = 0{,}0604$ u.

b) L'énergie de liaison par nucléon ELPN est égale à $(1/A) \times Dm \times c^2$, soit :

$$\text{ELPN} = \frac{0{,}0604 \times 1{,}6605402 \times 10^{-27} \times 3^2 \times 10^{16}}{9} = 0{,}1003 \times 10^{-11} \text{ J par nucléon.}$$

c) Rapporté à une mole, nous avons ELPN $= 0{,}1003 \times 10^{-11} \times 6{,}022 \times 10^{23} = 0{,}6 \times 10^{12}$ J · mol^{-1}.

d) Cette énergie est équivalente à $(0{,}6 \times 10^{12})/(41{,}9 \times 10^9)$ tep = 14 tep. Nous en déduisons que 9 g de béryllium donneraient une énergie équivalente à environ 14 t de pétrole.

2.5 **a)** x = 2 Y = He ; **b)** x = 7, X = N ; **c)** x = 5 ; **d)** X = ${}^{1}_{0}n$; **e)** X = ${}^{239}_{92}U$;
f) X = e^- ; **g)** X = ${}^{239}_{94}Pu$

2.6 L'équation de vitesse est de la forme $[{}^{14}C(t)] = [{}^{14}C_0] \exp(-kt)$. On l'écrit sous la forme logarithmique : $\ln([{}^{14}C(t)]/[{}^{14}C_0]) = -kt$. D'autre part $k = \ln 2/t^{1/2} = 0{,}693/t^{1/2}$. On en déduit l'égalité : $t = -\dfrac{t^{1/2}}{\ln 2} \times \ln([{}^{14}C(t)]/[{}^{14}C_0] = -\dfrac{5760}{0{,}6931} \times \ln\dfrac{60}{100} = 4\,245$ ans.

2.7

a) Nous avons $\lambda = 2L/n$ (n entier, 1, 2, etc.) et $\lambda = cT = c/v$, d'où $v = c/\lambda$. En reportant, nous obtenons $v(n) = cn/2L$.

b) L'énergie cinétique est égale à $(1/2)mv^2$, soit $E_c = p^2/2m$ avec $p = h/\lambda = hv/c$. D'où $E_c = h^2v^2/2mc^2$. En reportant la valeur de v trouvée dans la question précédente, nous avons : $E_c = h^2c^2n^2/8mc^2L^2$ soit, après simplifications : $E_c = h^2n^2/8mL^2$, qui est l'expression trouvée p. 41.

2.8

a) Pour l'hydrogène $Z = 1$, $n = 1$, d'où $r(1) = a_0 = \dfrac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2}$ et $E(1) = -\dfrac{me^4}{8\varepsilon_0{}^2 h^2}$. Nous en tirons : $r(n) = (n^2/Z)a_0$ et $E(n) = (Z^2/n^2)E_0$.

b) Nous avons pour une mole E_0 : $= -2{,}1798 \times 10^{-18} \times 6{,}022 \times 10^{23}$ (J · mol^{-1}) $= -1\,312{,}7$ kJ · mol^{-1}.

c) $E_0 = -(2{,}1798 \times 10^{-18})/(1{,}6022 \times 10^{-19}) = -13{,}605$ eV.

d) En prenant la valeur de E_0 en eV et le résultat général trouvé à la première question, l'expression de $E(n)$ en eV est : $E(n) = -(Z^2/n^2) \times 13{,}6$.

2.9 Pour $n = 3$, les valeurs possibles de l sont 0, 1, 2, d'où les séquences :

$l = 0$	$m = 0$	1 orbitale 3s
$l = 1$	$m = -1, 0, 1$	3 orbitales 3p
$l = 2$	$m = -2, -1, 0, 1, 2$	5 orbitales 3d

2.10

a) Non, l est trop grand.

b) Non, m ne varie pas de $-l$ à $+l$.

c) Oui, il s'agit des orbitales 5p.

d) Oui, on définit ainsi les orbitales 5f.

2.11 Les valeurs possibles de l sont : 0, 1, 2, 3. D'où :

$l = 0$	$m = 0$	1 orbitale 4s
$l = 1$	$m = \pm 1, 0$	3 orbitales 4p
$l = 2$	$m = \pm 2, \pm 1, 0$	5 orbitales 4d
$l = 3$	$m = \pm 3, \pm 2, \pm 1, 0$	7 orbitales 4f

2.12 Avec les coordonnées r, θ, φ, l'élément de volume est : $dv = r^2 \sin\theta \, dr \, d\theta \, d\varphi$. L'intégrale $\iiint 1s \times 2p_z \times dv$ se ramène au produit de trois intégrales indépendantes :

$$\int N e^{-\rho r} \times N' e^{-\rho' r} \cos\theta \times r^2 \sin\theta \, dr_i = NN' \times \int_0^\infty e^{(-\rho r)} e^{(-\rho' r)} r^2 dr \times \int_0^\pi \sin\theta \cos\theta \, d\theta \times \int_0^{2\pi} d\varphi \ ;$$

on a : $\int_0^{2\pi} d\varphi = [\varphi]_0^{2\pi} = 2\pi$

$\int_0^\pi \sin\theta \cos\theta \, d\theta = \frac{1}{2} \int_0^\pi \sin 2\theta \, d\theta = -\frac{1}{4} [\cos 2\theta]_0^\pi = -\frac{1}{4} (\cos 2\pi - \cos 0) = 0$ (la primitive de $\sin 2\theta$ est $-\frac{1}{2} \cos 2\theta$)

L'intégrale de départ est donc nulle quel que soit le résultat de l'intégrale portant sur les fonctions de r. Les deux OA sont donc orthogonales.

2.13 Dans la fonction 1s ($n = 1$, $l = 0$) il n'y a pas de surface nodale. Dans une fonction 2s ($n = 2$, $l = 0$) il y a un seul nœud provenant de la partie radiale. C'est donc une surface sphérique (r constant). Une fonction 2p ($n = 2$, $l = 1$) possède une seule surface nodale. La partie angulaire en fournit une et la partie radiale n'en comporte pas. Une fonction 3s ($n = 3$, $l = 0$), possède deux surfaces nodales. La partie angulaire n'en possède pas, donc les deux surfaces nodales sont des sphères concentriques.

2.14

a)

a $2p_x$ + b $2p_y$ = = Ψ_1

b $2p_x$ + -a $2p_x$ = = Ψ_2

y x

b) $\int \Psi_1 \Psi_2 dv = \int (a2p_x + b2p_y)(b2p_x - a2p_y)\, dv$

$$= ab\int 2p_x 2p_x dv - a^2\int 2p_x 2p_y dv + b^2\int 2p_y 2p_x dv - ab\int 2p_y 2p_y dv$$

Comme : $\int 2p_y 2p_x dv = 0$; $\int 2p_x 2p_x dv = \int 2p_y 2p_y dv = 1$

On en déduit : $\int \Psi_1 \Psi_2 dv = 0$

c) Posons : $\Psi_1 = N(a2p_x + b2p_y)$. On doit avoir $\int \Psi_1^2 dv = 1$, soit en développant :

$$N^2 \int (a2p_x + b2p_y)(a2p_x + b\,2p_y) dv$$

$$= N^2(a^2\int 2p_x 2p_x dv + b^2\int 2p_y 2p_y dv + 2\,ab\int 2p_x 2p_y dv)$$

$$= N^2(a^2 + b^2) = 1$$

On en déduit $N = \dfrac{1}{\sqrt{a^2 + b^2}}$

On a finalement : $\Psi_1 = \dfrac{1}{\sqrt{a^2 + b^2}}(a2p_x + b2p_y)$

De façon analogue, on trouve : $\Psi_2 = \dfrac{1}{\sqrt{a^2 + b^2}}(a2p_x - b2p_y)$

2.15 **1** hélium, état excité ; **2** néon, état fondamental ; **3** azote, état fondamental ; **4** carbone, état excité (la règle de Hund n'est pas respectée dans la couche 2p) ; **5** n'existe pas (trois électrons dans 2s) ; **6** n'existe pas (deux électrons de même spin dans la même orbitale).

2.16

a) **1**, $Z = 6$, carbone ; **2**, $Z = 10$, néon ; **3**, $Z = 14$, silicium ; **4**, $Z = 26$, fer.

b) 2, 8, 18.

c) **5**, $Z = 40$, zirconium ; **6**, $Z = 43$, technécium ; **7**, $Z = 28$, nickel ; **8**, $Z = 26$, fer.

d) Le cobalt est un élément de transition (l'orbitale 4s est remplie alors que les orbitales 3d ne le sont pas entièrement) ; le gallium ne l'est pas.

2.17 On applique directement la formule de Slater :

$\sigma = 0{,}85 \times 2$ (couche K) $+ 0{,}35 \times 3$ (couche L) $= 2{,}75$, d'où $Z^* = 6 - 2{,}75 = 3{,}25$.

Pour C^+, nous avons : $\sigma = 0{,}85 \times 2$ (couche K) $+ 0{,}35 \times 2$ (couche L) $= 2{,}4$ et $Z^* = 6 - 2{,}4 = 3{,}6$.

Z^* augmente pour le cation ce qui est normal : les électrons restant voient un noyau plus chargé que dans le cas de l'atome neutre.

2.18

a) S : $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)(3p^4)$ ou $(K)(L)(3s^2)(3p^4)$

et Cl : $(1s^2)(2s^2)(2p^6)(3s^2)(3p^5)$ ou $(K)(L)(3s^2)(3p^5)$.

b) S : $Z^* = 16 - 2 \times 1{,}00 - 8 \times 0{,}85 - 5 \times 0{,}35 = 5{,}45$

Cl : $Z^* = 17 - 2 \times 1{,}00 - 8 \times 0{,}85 - 6 \times 0{,}35 = 6{,}10$

Le chlore attire plus les électrons que le soufre, même en tenant compte de l'écran formé par l'électron supplémentaire puisqu'il y a un proton de plus dans le noyau.

2.19

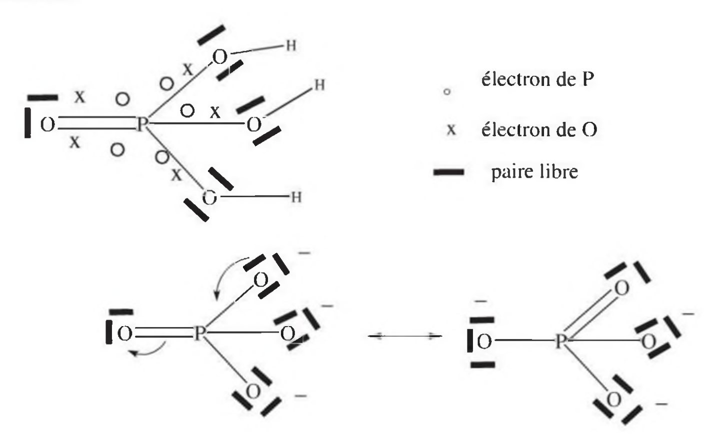
a) Les quatre premières OA comportent deux plans nodaux. Pour d_{xy}, ces plans sont *xz* et *yz*. Pour d_{xz}, ce sont les plans *xy* et *yz*.

b) La valeur de θ qui annule la partie radiale est obtenue pour $3\cos^2\theta - 1 = 0$, soit $\cos\theta = \pm\sqrt{\dfrac{1}{3}}$.

La surface nodale est donc un cône dont l'angle au centre est θ avec θ = 54,73°. Le double de cet angle est égal à 109,47°, angle qui n'est autre que l'angle de valence formé par les substituants d'un atome de carbone tétraédrique dans l'hybridation usuelle sp^3.

2.20

a) La molécule s'écrit :



Le phosphore est pentavalent, ses cinq électrons de valence étant engagés dans des liaisons : une liaison simple avec trois groupes OH et une liaison double avec O seul.

b) Dans le trianion, on a enlevé les trois atomes d'hydrogène des liaisons OH mais la distribution électronique du phosphore reste la même. Par contre, la résonance est très importante, comme le montre la partie inférieure de la figure.

2.21 a) La fonction Ψ_n possède (n – 1) nœuds (les points 0 et L ne sont pas considérés comme des nœuds car la fonction d'onde ne change pas de signe en passant ces points).

b) La condition de normalisation s'écrit :

$$\int_0^L \Psi_n^2 dx = 1 \text{ ; soit :}$$

$$\int_0^L \Psi_n^2 dx = \frac{2}{L}\int_0^L \sin^2\frac{n\pi x}{L}dx = \frac{2}{L}\times\frac{1}{2}\int_0^L\left(1-\cos\frac{2n\pi x}{L}\right)dx$$

Or : $\displaystyle\int_0^L \cos\frac{2n\pi x}{L}dx = \frac{L}{2n\pi}\left[\sin\frac{2n\pi x}{L}\right]_0^L = 0$

On a donc : $\displaystyle\int_0^L \Psi_n^2 dx = \frac{2}{L}\times\frac{1}{2}\int_0^L dx = \frac{2}{L}\times\frac{L}{2} = 1$

La fonction est donc bien normalisée.

c) À partir de la condition de normalisation, l'équation aux dimensions s'écrit :

$$\int_0^L \Psi_n^2 dx = 1,\ \left[\Psi_n^2\right][dx] = [1]$$

Comme la constante 1 n'a pas de dimension, on en déduit : $\left[\Psi_n^2\right]=\frac{1}{L}$, d'où $\left[\Psi_n\right]=\frac{1}{\sqrt{L}}$

Ψ_n est bien homogène à l'inverse d'une racine carrée de longueur.

d) Dans le cas général à trois dimensions, la condition de normalisation devient : $\int_0^L \Psi_n^2 dx = 1$, où dv est l'élément de volume infinitésimal. L'équation aux dimensions devient : $\left[\Psi_n^2\right][dv]=[1]$

d'où : $\left[\Psi_n^2\right]=\frac{1}{L^3}$ soit : $\left[\Psi_n\right]=\frac{1}{\sqrt{L^3}}$

2.22 La densité de probabilité radiale $P(r)$ s'écrit : $P(r) = R_{n,l}^2(r)\times r^2$

Le maximum de probabilité radiale est obtenu lorsque la dérivée de $P(r)$ par apport à r est nulle, soit, dans le cas de l'orbitale 1s de l'atome d'hydrogène :

$$\frac{d}{dr}N^2 e^{-2r/a_0}\times r^2 = 0, \text{ soit : } N^2\left(-\frac{2r^2}{a_0}+2r\right)e^{-2r/a_0}=0.$$

Le maximum est obtenu pour $r = a_0$ (le point $r = 0$ correspond à un minimum). Ce résultat avait déjà été obtenu dans le cas de l'atome de Bohr (voir la fiche 19).

2.23 Pour l'OA $2p_z$, la densité radiale est égale à : $P(r) = N'^2\frac{r^2}{a_0^2}e^{-r/a_0}\times r^2 = N'^2\frac{r^4}{a_0^2}e^{-r/a_0}$

On en déduit : $\frac{dP(r)}{dr}=\frac{N'^2}{a_0^2}\left(4r^3-\frac{r^4}{a_0}\right)e^{-r/a_0}$

Cette quantité s'annule pour $r = 4a_0$ (et $r = 0$ qui est un minimum).

On trouvera le même maximum pour $2p_x$ et $2p_y$ puisque ces OA ont la même partie radiale que $2p_z$.

2.24 La partie radiale d'une OA de Slater est donnée par (voir la fiche 26) : $R(r)= Nr^{n-1}e^{-Z^*r/na_0}$

On en déduit : $P(r) = N^2r^{2(n-1)}e^{-2Z^*r/na_0}\times r^2 = N^2r^{2n}e^{-2Z^*r/na_0}$,

d'où $\frac{dP(r)}{dr}=N^2\left(2nr^{2n-1}-\frac{2Z^*r^{2n}}{na_0}\right)e^{-2Z^*r/na_0}$

Outre la valeur $r = 0$ qui représente un minimum, cette quantité s'annule pour $\rho = n^2a_0/Z^*$

2.25 Il y a sept OA 5f dont les nombres quantiques sont :

$n = 5$; $l = 3$; $m = \pm3$; ±2 ; ±1 ; 0.

2.26 a) Afin d'équilibrer la réaction de désintégration, on doit former cinq neutrons : $^{243}_{95}Am + ^{22}_{10}Ne \rightarrow ^{260}_{105}Db + 5\,^1_0n$.

Il s'agit de $^{15}_{7}X$ c'est-à-dire d'un isotope de l'azote.

b) Pour l'isotope $^{261}_{105}Db$: $^{243}_{95}Am + ^{22}_{10}Ne \rightarrow ^{261}_{105}Db + 4\,^1_0n$

Pour obtenir le même nombre de neutrons par la seconde voie, on doit utiliser l'isotope $^{250}_{98}Cf$: $^{250}_{98}Cf + ^{15}_{7}N \rightarrow ^{261}_{105}Db + 4\,^1_0n$

c) On obtient : $^{249}_{97}Bk + ^{16}_{8}O \rightarrow 4\,^1_0n + ^{261}_{105}Db$ et $^{249}_{97}Bk + ^{18}_{8}O \rightarrow 5\,^1_0n + ^{262}_{105}Db$

2.27 a) On peut écrire, de façon simplifiée : ^{18}F (9n + 9p) $\rightarrow$ ^{18}O (10n + 8 p) + β^+. Un proton se transforme en neutron et pour respecter la conservation de la charge, un positon est émis de façon que l'oxygène formé ne soit entouré que de 8 électrons.

b) L'annihilation d'un positon ou d'un électron, de même masse, engendre une énergie E = masse × c^2, soit $E = 9{,}11 \times 10^{-31} \times (3 \times 10^8)^2 = 81{,}99 \times 10^{-15}$ J.

Soit en eV : $E(eV) = 81{,}99 \times 10^{-15}/1{,}6 \times 10^{-19}$, donc : $E(eV) = 51{,}24 \times 10^4$ eV = 512,4 keV. (Un calcul plus précis donne 511 keV, valeur expérimentale).

c) La longueur d'onde associée à cette énergie est de la forme $E = h\nu = hc/\lambda$, d'où nous tirons $\lambda = hc/E$ (E exprimée en J, pour garder l'homogénéité avec h donné en J·s.). Nous avons $\lambda = (6{,}63 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8)/(81{,}99 \times 10^{-15})$ m = $(19{,}89/81{,}99) \times 10^{-11}$ m soit finalement, $\lambda = 0{,}24 \times 10^{-11}$ m = $2{,}4 \times 10^{-12}$ m ou encore : $\lambda = 2{,}4$ pm. La valeur obtenue pour la longueur d'onde, place ce rayonnement dans la zone des rayons γ.

Corrigés des exercices du chapitre 3

3.1

3.2

3.3 a) b)

μ = 1,9 D μ = 0 μ = 1,3 D

3.4 On calcule tout d'abord le moment dipolaire de la molécule parfaitement ionisé μ_{ion} ($\mu_{ion} = d \times e$ où e est la charge de l'électron). Le rapport entre μ et μ_{ion} est égal au pourcentage ionique ($\%_{ion}$).

	HF	HCl	HBr	HI
μ	1,82	1,08	0,79	0,38
d	92	127	142	161
μ_{ion} **(D)**	4,41	6,10	6,82	7,75
$\%_{ion}$ **(%)**	41,3	17,7	13,2	4,9

3.5 a) 1 640,6 kJ · mol^{-1}. **b)** 410,2 kJ · mol^{-1}.

3.6

Les liaisons apparaissant quatre ou trois fois doubles doivent être les plus courtes que celles qui apparaissent seulement deux ou une fois. Ce résultat est en accord avec les données expérimentales (longueurs de liaison exprimées en pm).

3.7 Conjuguées : 2 ; 3 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 11.

3.8 Aromatique : 3. Antiaromatique : 1 ; 2 ; 4.

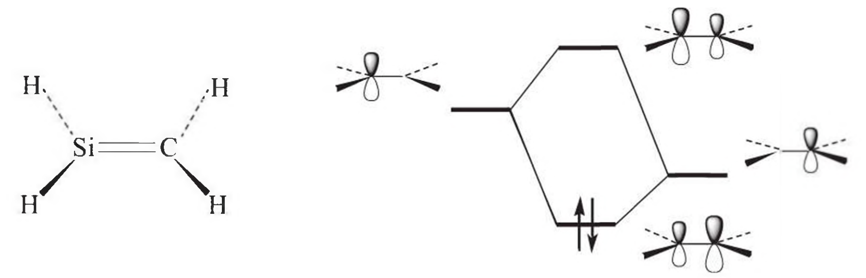
3.9 $\langle\phi|\phi\rangle = N^2\left(\langle 1s_1|1s_1\rangle + \langle 1s_2|1s_2\rangle + \langle 1s_3|1s_3\rangle + 2\langle 1s_1|1s_2\rangle + 2\langle 1s_1|1s_3\rangle + 2\langle 1s_2|1s_3\rangle\right)$

$= N^2(3 + 6S)$. On en déduit, pour que φ soit normalisée : $N = \dfrac{1}{\sqrt{3(1+2S)}}$

3.10 a) Un calcul parfaitement analogue conduit à : $N = \dfrac{1}{\sqrt{4(1+2S)}}$

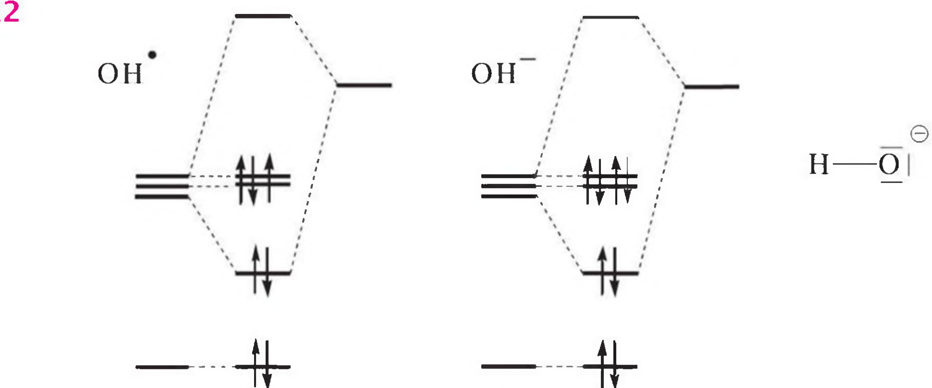
b) On trouve de même $N' = \dfrac{1}{\sqrt{4(1-2S)}}$

3.11



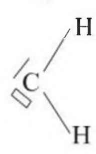
La double liaison est polarisée sur le carbone.

3.12



Dans le radical •OH, l'électron célibataire se situe dans une orbitale 2p non liante. Il est donc localisé sur l'atome d'oxygène. Dans l'anion OH^-, trois paires d'électrons ne participent pas à la liaison : celles occupant les orbitales non liantes issues des OA 2s et de deux orbitales 2p. Cela décrit trois paires libres sur l'atome d'oxygène ; on retrouve ainsi la formule de Lewis donnée ci-dessus.

3.13 Il se forme deux liaisons C–H ; il reste donc une paire libre sur l'atome de carbone qui n'est entouré que de trois paires d'électrons et présente ainsi une case vacante.



a) Le méthylène est donc à la fois acide et base de Lewis.

b) Le carbone est dans l'état d'hybridation sp^2.

3.14 Le diagramme d'OM de Cl_2 est identique à celui de F_2 en remplaçant les OA 2s et 2p par les OA 3s et 3p. La configuration électronique de Cl_2 est : $1\sigma_g^{\,2}1\sigma_u^{\,2}2\sigma_g^{\,2}\pi_u^{\,4}\pi_g^{\,4}$. L'indice de liaison est égal à 1 puisque les OM $1\sigma_u$ et π_g sont antiliantes.

Dans le cation Cl_2^+, la configuration électronique est $1\sigma_g^{\,2}1\sigma_u^{\,2}2\sigma_g^{\,2}\pi_u^{\,4}\pi_g^{\,3}$. L'indice de liaison vaut alors 1,5. La molécule étant « davantage liée », on s'attend à un raccourcissement de la distance, ce qui est constaté expérimentalement (de 199 pm dans la molécule neutre à 189 pm dans le cation).

3.15

a) Ces atomes sont faiblement liés par des forces de van der Waals. L'effet principal est un effet de masse. Le krypton (masse molaire 83,80) est plus lourd que le néon (masse molaire 20,18) et possède beaucoup plus d'électrons. Par ailleurs, les forces de van der Waals qui s'exercent entre atomes augmentent avec le nombre des électrons présents chez les partenaires.

b) Le point d'ébullition de HCl (– 85 °C) est plus bas que celui de H_2S (– 60 °C), bien que l'enthalpie de vaporisation de HCl soit près du triple de celle de H_2S. C'est dû au fait que la liaison entre H et Cl est plus polaire que la liaison entre H et S (S est moins électronégatif que Cl). Les liaisons hydrogène sont plus fortes dans le cas de HCl :

$$H^{\delta+}\text{–}Cl^{\delta-}....H^{\delta+}\text{–}Cl^{\delta-} >> HS\text{–}H....SH_2.$$

Les liaisons hydrogène dans H_2S sont très faibles, comparées à celles rencontrées dans H_2O (T_{eb} = 373 K).

c) Le phosphore étant moins électronégatif que le soufre, la molécule est très peu polaire, bien que comportant une paire libre sur le phosphore (comme NH_3 sur l'azote). Les molécules sont essentiellement liées par des forces de van der Waals, les liaisons hydrogène étant très faibles dans ce cas.

3.16

a) Chaque atome d'oxygène de l'eau donne lieu à la formation de deux liaisons hydrogène. La somme des contributions de ces deux liaisons est 51 – 11 = 40 kJ · mol^{-1}, soit environ 20 kJ · mol^{-1} par liaison. Cette énergie est environ 23 fois plus faible que l'énergie de liaison entre O et H.

b) Les électronégativités de O (3,5) et H (2,1) conduisent à $\Delta H = (3{,}5 - 2{,}1) \times m = 20$ kJ · mol^{-1}, soit $m \approx 14{,}3$. La valeur de 15 proposée par Pauling est assez proche de ce résultat (l'électronégativité de O est souvent prise égale à 3,4, ce qui conduit à m = 15,3, de nouveau proche de 15).

c) La structure proposée pour le tétramère est la suivante :

```
H3C                       CH3
    \                    /
     O——H  -------  O
     :                  |
     :                  H
     H                  :
     |                  :
     O  --------  H——O
    /                    \
H3C                       CH3
```

d) Chaque atome d'oxygène possède deux paires libres, mais un seul hydrogène pour se lier. Du fait qu'il y a quatre électrons de paires libres par hydrogène la liaison O…H (26 kJ · mol^{-1}) est plus forte que dans la glace où, en moyenne, un hydrogène est lié à une seule paire libre (20 kJ · mol^{-1} avec deux liaisons hydrogène par oxygène).

3.17 La hiérarchie des liaisons hydrogène s'établit selon la séquence :

$$O .... H\text{–}O > N .... H\text{–}O > O .... H\text{–}N > N .... H\text{–}N$$

Dans les hydrates de carbone, on ne rencontre que des liaisons du type le plus fort O …. H–O. Il en résulte une grande stabilité comme dans le cas de la cellulose. Les liaisons de van der Waals jouent un rôle secondaire dans ces composés.

La stabilité des protéines est assurée pour une partie mineure par des forces de van der Waals à travers l'espace mais surtout par des liaisons hydrogène entre groupes amides –CO–NH– (deuxième type de la classification donnée dans l'énoncé). La stabilité des édifices est moindre que dans le cas des hydrates de carbone : les protéines sont fragiles vis-à-vis d'une élévation de température, ou de variation du milieu (pH par exemple). Cet inconvénient est aussi le garant de leur souplesse et de leur possibilité d'adaptation à partir d'une position de stabilité optimale.

Dans l'ARN et l'ADN, les liaisons hydrogène se développent entre groupe du dernier type de la classification de l'énoncé. Ces forces faibles permettent des transferts et des duplications aisées. L'essentiel de la stabilité de l'ensemble est dû aux liaisons assurées par les groupements phosphorés reliant les groupes ribose ou désoxyribose. L'ensemble doit être à la fois souple et labile, tout en conservant une structure de base constante. Il est notable que la hiérarchie des forces observées permet de rationaliser l'essentiel des structures observées dans le vivant.

3.18 L'éthanol est nettement moins polaire que l'eau et, de plus il ne dispose que d'un hydrogène pour former des liaisons (ΔH est environ la moitié de la valeur de l'eau). L'acétamide forme des liaisons faibles entre NH et O, mais dispose de deux atomes d'hydrogène : nous trouvons une valeur intermédiaire entre l'eau et l'éthanol. L'acide formique est polaire, l'hydrogène porté par OH est très acide et porte une forte charge positive. De plus, en face de lui se trouvent deux atomes d'oxygène porteurs de quatre paire libres : les liaisons hydrogène qui se forment sont fortes.

3.19 La figure suivante montre que dans le couple GC nous avons trois liaisons hydrogène et seulement deux pour les couples AU ou AT.

Guanine Cytosine — Adénine Thymine ou Uracile

3.20 Dans le composé organométallique, le magnésium est porteur d'une charge partielle positive. Cette dernière interagit fortement avec les paires libres de l'oxygène, pour conduire à une liaison de solvatation de type ionique, forte. Cette interaction libère en grande partie l'ion négatif $C_6H_5^-$ qui résulte de la coupure de la liaison C–Mg. D'autre part, l'acétone portant un oxygène partiellement négatif interagit très peu avec le THF. La solvatation par le THF stabilise l'anion carboné et le rend apte à réagir sur le centre carboné (électropositif) de l'acétone. Ce type de réaction est l'un des plus employés dans toute la chimie de synthèse.

3.21 Deux mécanismes peuvent être envisagés *a priori*. Le premier est bimoléculaire, du type :

$$C_2H_5\text{–}CI(CH_3)_2 + OH^- \rightarrow C_2H_5\text{–}COH(CH_3)_2 + I^-$$

Le second est du pseudo premier ordre selon :

$$C_2H_5\text{–}CI(CH_3)_2 \rightarrow C_2H_5\text{–}C^+(CH_3)_2 + I^-$$

le cation étant ensuite très vite capté par OH^-.

Si nous ajoutons LiCl dans le milieu qui est polaire et dissociant, nous libérons les ions Li^+ et Cl^- solvatés. Le cation Li^+ va s'attacher à OH^- et rendre l'anion moins disponible pour effectuer le remplacement de I. Le premier mécanisme est donc ralenti et non pas accéléré. Par contre, dans le second mécanisme, l'ion Li^+ peut contribuer à rendre le départ de I^- plus facile en venant s'attacher à I dans le composé de départ (voir figure). C'est donc le second processus qui est accéléré par addition de LiCl et la réaction est effectivement du pseudo premier ordre en composé iodé de départ :

3.22

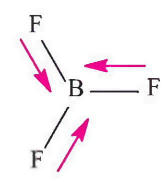
Dans SF_6, le soufre est hypervalent.

3.23

3.24

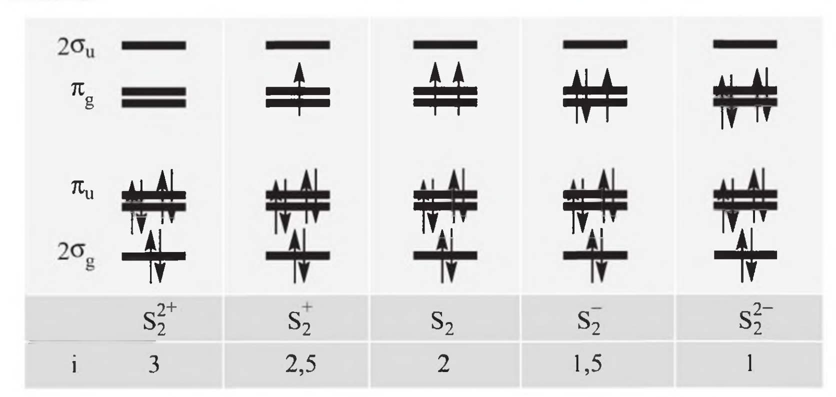
Le centre radicalaire se localise sur les atomes de carbone 1, 3 et 5.
De même, le centre anionique de l'anion se localise sur ces atomes de carbone.

3.25 Les moments dipolaires des liaisons B-F se compensent parfaitement : le moment dipolaire total est donc nul.



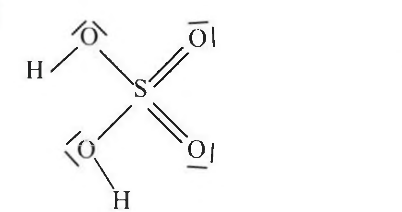
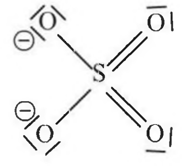
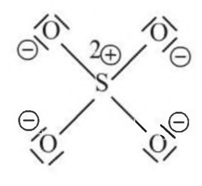
3.26 C'est l'atome d'aluminium qui porte la charge négative.

3.27 Les occupations électroniques des OM les plus hautes dans les différentes espèces sont données ci-dessous :



Dans la série, l'indice de liaison (i) passe de 3 à 1 : la distance de liaison s'allonge donc dans cet ordre.

3.28

La représentation traditionnelle de H_2SO_4 donnée ici fait apparaître un atome de soufre hypervalent. Cela n'est cependant pas indispensable comme l'indique la dernière structure du dianion.

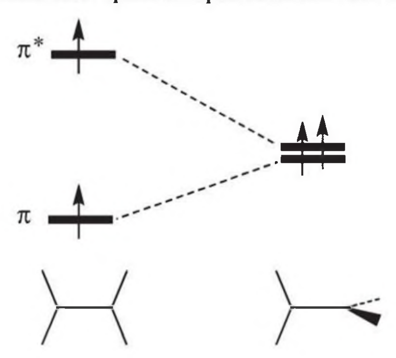
3.29 Le carbone (χ = 2,55) est plus électronégatif que le lithium (χ = 0,98). La liaison C-Li est donc polarisée, le pôle négatif étant l'atome de carbone.

3.30 L'acroléine est principalement décrite par deux formes mésomères (analogues à celles utilisées dans le cas du butadiène) dont l'une fait apparaître une double liaison entre C_1 et C_2.



3.31 Comme la stabilisation de l'OM liante π est moins grande que la déstabilisation de l'OM antiliante π^*, le système π est instable dans le premier état excité.

La rotation d'un groupe méthylène annule le recouvrement entre les deux OA 2p : le système π est moins instable dans cette géométrie que lorsque la molécule est plane :



3.32 La structure de Lewis de P_2 indique qu'il s'établit une triple liaison entre les deux atomes de phosphore. On en déduit que le rayon covalent de l'atome de phosphore triplement lié est égal à 94,5 pm. En prenant celui de l'atome de carbone triplement lié (60 pm, voir fiche 38), on trouve une distance CP égale à 154,5 pm pour une triple liaison telle que dans HCP. Ce résultat est une excellente approximation de la valeur expérimentale.

Corrigés des exercices du chapitre 4

4.1

AX$_3$ AX$_3$E AX$_3$ AX$_3$E AX$_3$

AX$_3$E AX$_3$ AX$_5$ AX$_3$ AX$_3$E AX$_2$E

Dans CH_3–CO–NH_2, deux formes résonnantes doivent être prises en compte ; c'est la structure conjuguée qui impose la géométrie.

4.2

a) Classons les substituants par ordre de préséance.

(2) C_6H_5 CH_3 (4) C (3) C_2H_5 Cl (1)

Nous avons : 1) Cl, 2) C_6H_5, 3) C_2H_5, 4) CH_3. Si nous regardons à l'opposé de la liaison C-CH_3, nous voyons les substituants se dérouler selon le sens donné par la figure. Le carbone central est de configuration S.

b) En milieu ionisant, la liaison C–Cl est rompue, donnant le carbocation $(C_6H_5)(C_2H_5)(CH_3)C^+$. Ce dernier est plan, il a donc perdu sa chiralité. Le milieu riche en anions Cl^- pourra reformer très aisément le composé de départ selon deux voies équiprobables d'approche de la forme plane : le composé est très rapidement racémisé.

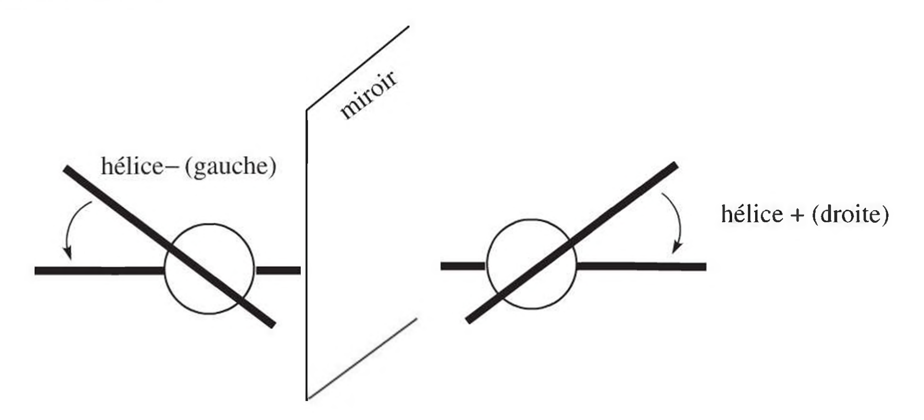
4.3 1 (R) ; 2 (R), 3 (S), 4 C*–Cl (R) et C*–CH_3 (S), 5 (S).

4.4 Par suite de la position des atomes d'hydrogène sur les deux cycles, la molécule ne peut présenter les deux cycles l'un en face de l'autre dans une géométrie plane. Les deux cycles adoptent une géométrie « décalée » comme le montre la figure (partie gauche) :

impossible 1 2 1 2

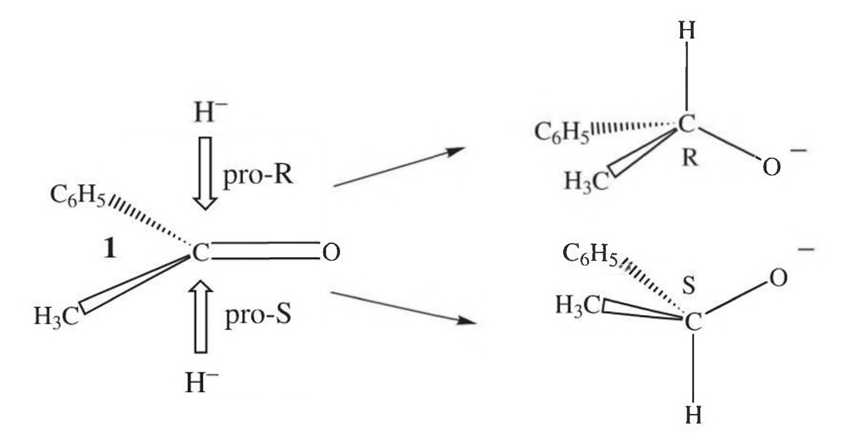
a) Si nous prenons le plan 1 horizontal, le plan 2, par rotation autour de la liaison α–α' peut adopter deux positions symétriques, décalées par rapport à 1. Une des deux possibilités est décrite dans la figure précédente.

b) Les géométries décalées (appelées aussi « gauches ») sont chirales, la figure suivante montre les deux énantiomères.



4.5

a) La définition de la face « pro-**R** » ou « pro-S » dépend de la nature du réactif qui s'additionne. Dans le cas de H^-, nous avons le dispositif de la figure :



b) Si nous remplaçons H^- par $C_2H_5^-$, l'ordre de préséance change dans le produit formé. En effet, nous avons : O (1), C_6H_5 (2), C_2H_5 (3) et CH_3 (4). L'examen des figures montre que, en tenant compte des nouvelles relations de priorité, les faces « pro-R » et « pro-S » s'échangent. Cela n'a rien de général et dépend de l'ordre relatif des substituants.

4.6 Soit R le groupement lié au carbone chiral d'un aminoacide.

CHO | HO—C—H | CH_2OH ; CHO, HO, C, H, CH_2OH

L glycéraldéhyde

COOH, H_2N, C, H, R ; HOOC, NH_2, R, S

L amino acide

À partir des projections de Fischer, nous voyons que, quel que soit R hydrocarboné et différent de H, l'ordre de préséance NH_2 (1), COOH (2) et **R** (3) ne change pas.

4.7 Il faut remarquer que le sens d'une hélice est indépendant de la manière dont on la regarde. Pour un allène ou un spirane, il est pratique de les examiner le long de l'axe qui permet de caractériser l'hélice, comme le montre la figure :

Pour l'allène, nous avons CH_3 > H. Pour amener les substituants dominants l'un sur l'autre, il faut tourner dans le sens contraire des aiguilles d'une montre (dévisser). L'hélice est gauche (–). Il en va de même pour le spirane. On remarquera que ce dernier comporte plusieurs atomes de carbone asymétriques, indépendamment du fait qu'il présente, en outre, une asymétrie de type elliptique.

4.8 Un alcène prochiral simple est montré dans la figure suivante :

L'époxyde formé présente un carbone chiral. Pour obtenir sa configuration, on coupe par la pensée la liaison C-O opposée et on regarde la succession des substituants, comme pour un carbone usuel. Plusieurs centres chiraux peuvent être formés d'un coup, si les substituants de l'alcène sont de nature adéquate. Par exemple, avec le *E*–2 butène (isomère *trans*).

4.9

a) Il est pratique de compter les atomes de carbone. Par exemple :

$C_n \rightarrow nCO_2$; on ajuste alors le nombre de O_2 :

$C_n(H_2O)_n + nO_2 \rightarrow nCO_2 + nH_2O$.

b) $C_nH_{2n+2} + xO_2 \rightarrow nCO_2 + (n+1)\ H_2$. À droite, il y a $2n + n + 1 = 3n + 1$ atomes d'oxygène, d'où $x = (3n + 1)/2$. Soit finalement :

$C_nH_{2n+2} + (3n + 1)/2\ O_2 \rightarrow nCO_2 + (n + 1)\ H_2O$. Exemple ($n = 1$) : $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$.

4.10 Considérons dans la figure suivante les deux géométries résultant de l'éventuel équilibre conformationnel de l'α–glucopyranose :

α–glucopyranose

Dans la géométrie la plus stable, tous les substituants sont en position équatoriale, à l'exception du groupe OH situé en position 1. Si nous inversons le cycle (géométrie de droite), nous trouvons quatre substituants en position axiale, ce qui déstabilise cette structure par rapport à la précédente. La géométrie montrée à gauche est de loin la plus stable.

4.11 Pour la commodité du dessin, notons de 1 à 7 les atomes du D-Glucose, comme le montre la figure suivante (partie haute) :

En préfigurant la géométrie de forme chaise du cycle final, il est aisé d'approcher l'oxygène du groupe OH porté par le carbone 5 du carbone noté 1. L'attaque d'une paire libre de cet oxygène sur le carbone aldéhydique conduit à la formation d'un cycle, l'oxygène de la fonction aldéhyde, noté 7, devient le groupe OH porté par le carbone 1 du cycle fermé.

Corrigés des exercices du chapitre 5

5.1 En utilisant l'équation d'état des gaz parfaits, $p = \dfrac{nRT}{V}$, avec n le nombre de moles $\left(\dfrac{8}{44}\right)$, $V = 4 \times 10^{-3}$ m³, $R = 8{,}314$ J · mol⁻¹ · K⁻¹, il vient $p = 2{,}27 \times 10^5$ Pa.

5.2

a) Dans l'équation $n = \dfrac{pV}{RT}$, avec $V = 100 \times 10^{-3}$ m³, p = 200 × 1,013 × 10⁵ bars, il vient : $n = 831{,}7$ moles.

b) La température et le nombre de moles étant inchangés et en notant l'état de départ 1, celui d'arrivée 2, nous avons : $nRT = p_1V_1 = p_2V_2$, soit $V_2 = \dfrac{p_1}{p_2}V_1 = \dfrac{200}{1}10^{-1} = 20 \text{ m}^3$.

c) De façon similaire, nous pouvons écrire :

$$p_2 = \frac{T_2}{T_1}p_1 = \frac{350}{293} \times 200 \times 1{,}013 \times 10^5 = 242 \times 10^5 \text{ bars}$$

5.3 La pression partielle du méthane est p(méthane) = 1 atm et celle de l'oxygène est p(oxygène) = 20 – 1 = 19 atm car p(totale) = p(méthane) + p(oxygène).
Les fractions molaires sont, χ(méthane) = 1/20 = 0,05 et χ(oxygène) = 19/20 = 0,95.

En appliquant pour chaque gaz la relation $n(\mathrm{X}) = \dfrac{p(\mathrm{X})V}{RT}$,

il vient pour le méthane : $n(\text{méthane}) = \dfrac{1{,}013 \times 10^5 \times 10^{-3}}{8{,}314 \times 293} = 2{,}84 \times 10^{-2}$ mole

et, pour l'oxygène : $n(\text{oxygène}) = \dfrac{19 \times 1{,}013 \times 10^5 \times 10^{-3}}{8{,}314 \times 293} = 0{,}54$ mole.

5.4

a) Calculons la capacité calorifique de l'eau en fonction de la masse. Le poids moléculaire d'une mole d'eau est de 18 g, donc dans 1 kg, il y a 1 000/18 = 55,56 moles. La capacité calorifique pour 1 kg est de 75,348 J · mol⁻¹ · K⁻¹ × 55,56 = 4 186 J · kg⁻¹ · K⁻¹. La température finale atteinte est la même pour l'eau et le cuivre et nous pouvons écrire :

$$m(\mathrm{H_2O}) \times C(\mathrm{H_2O, l}) \times (41 - 20) = m(\mathrm{Cu}) \times C(\mathrm{Cu, s}) \times (500 - 41)$$

soit C(Cu, s) = 383 J · kg⁻¹ · K⁻¹ et, comme la masse atomique du cuivre est de 63,546, il y a 1 000/63,546 = 15,736 moles de cuivre dans 1 kg. La capacité calorifique du cuivre par mole est donc :

$$383 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}/15{,}736 = 24{,}34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

b) Nous avons :

$$m(\mathrm{H_2O}) \times C(\mathrm{H_2O, l}) \times (T_F - 41) + m(\mathrm{Cu}) \times C(\mathrm{Cu, s}) \times (T_F - 41) = m(\mathrm{Cu}) \times C(\mathrm{Cu, s}) \times (500 - T_F)$$

soit $T_F = 60{,}24$ °C.

5.5 Les étapes sont les suivantes :
- chauffage de la glace de –30 °C à 0 °C,
- fusion de la glace à la température constante de 0 °C,
- chauffage de l'eau liquide de 0 °C à 100 °C et, finalement,
- vaporisation de l'eau à 100 °C.

Toutes les données sont en mole et 180 g d'eau correspondent à $n = 180/18 = 10$ moles d'eau. Nous pouvons faire le bilan thermodynamique : $n\,C(H_2O, s)\,\Delta T_1 + n\,L_f(H_2O, s) + n\,C(H_2O, l)\,\Delta T_2 + n\,L_v(H_2O, l) = 544{,}226$ kJ et ainsi obtenir $L_f(H_2O, s) = 39{,}74$ kJ · mol^{-1}.

5.6 Nous pouvons écrire :

$$w = -\int_{V_1}^{V_2} p_{ext}\mathrm{d}V = -p_{ext}\Delta V$$

et il vient :

$$w = -\,1{,}013 \times 10^{-5} \times (1{,}67 - 0{,}001) = 169{,}4 \text{ kJ}$$

Quand l'expérience a lieu sous vide, il n'y a aucun travail développé car $p_{ext} = 0$.

5.7 La variation de volume est égale au produit de l'aire par le déplacement du piston :

$$\Delta V = -\,2\ 10^{-2} \times 5\ 10^{-3} = -\,10^{-4}\ \text{m}^3 \text{ (diminution du volume).}$$

Le travail reçu est $w = -\,p_{ext}\,\Delta V = -\,2 \times 10^5 \times (-\,10^{-4}) = 20$ J. C'est un travail reçu (> 0) par le système (compression). Connaissant la pression et l'aire de la section, $p = \dfrac{\text{F}}{\text{section}}$, et on en déduit :

$$\text{F} = 2 \times 10^5 \times 2 \times 10^{-2} = 4\ 10^3 \text{ N}$$

5.8 Le travail est égal au produit de la force par le déplacement (les deux sont colinéaires) :

$$w = F\,.\,\mathrm{d}l = 60 \times 0{,}15 = 9 \text{ J}$$

5.9 Calculons d'abord le nombre de moles de gaz en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits :

$$n = \frac{p_1V_1}{\text{R}T} = \frac{1{,}013 \times 10^5 \times 0{,}1}{8{,}314 \times 298} = 4{,}09 \text{ moles}$$

Pour un changement brutal de pression, la pression finale est instantanément atteinte et c'est elle qui travaille. Avec $\delta w = -\,p\mathrm{d}V$, en intégrant, il vient pour le protocole 1 :

$$w^{(1)}_{1\to3} = -p_3\left(V_3 - V_1\right)$$

Comme $p_1V_1 = nRT$ et $p_3V_3 = nRT$, il est facile de voir que

$$w^{(1)}_{1\to3} = -n\text{R}T\left(1 - \frac{p_3}{p_1}\right) = -4{,}09 \times 8{,}314 \times 298\left(1 - \frac{100 \times 1{,}013 \times 10^5}{1{,}013 \times 10^5}\right) = 1\,003{,}2 \text{ kJ}$$

Pour le second protocole en deux étapes, la même procédure appliquée à chaque étape conduit à

$w^{(2)}_{1\to3} = w_{1\to2} + w_{2\to3}$ avec $w_{1\to2} = -n\text{R}T\left(1 - \dfrac{p_2}{p_1}\right)$ et $w_{2\to3} = -n\text{R}T\left(1 - \dfrac{p_3}{p_2}\right)$, soit finalement

$$w^{(2)}_{1\to3} = -\,n\text{R}\,T\left(2 - \frac{p_2}{p_1} - \frac{p_3}{p_2}\right) = -4{,}09 \times 8{,}314 \times 298\left(2 - \frac{50}{1} - \frac{100}{50}\right) = 506{,}7 \text{ kJ}.$$

Nous avons deux trajets différents pour aboutir au même état final et, comme le travail w n'est pas une fonction d'état, il est différent pour les deux protocoles.

Calcul des volumes : $V_1 = 0{,}1 \text{ m}^3$, $V_2 = \dfrac{n\text{R}T}{p_2} = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ et $V_3 = \dfrac{n\text{R}T}{p_3} = 10^{-3} \text{ m}^3$.

5.10 Pour le protocole réversible, avec $\delta w = -p\mathrm{d}V$, en intégrant, il vient en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits :

$$w^{(\text{rev})}_{1\to2} = -\int_{\text{état 1}}^{\text{état 2}} p\mathrm{d}V = -n\text{R}T\int_{V_1}^{V_2}\frac{\mathrm{d}V}{V} = -n\text{R}T\ln\frac{V_2}{V_1} = -n\text{R}T\ln\frac{p_1}{p_2}$$

soit $$w_{1\to2}^{(\text{rev})} = -4,09\times8,314\times298\ln\frac{100}{1} = -46,7\text{ kJ}$$

Pour le protocole irréversible instantané, c'est la pression p_2 qui agit (voir l'exercice 5.9) et nous avons : $w_{1\to2}^{(\text{irrev})} = -nRT\left(1-\frac{p_1}{p_2}\right) = -4,09\times8,314\times298\times\left(1-\frac{1}{100}\right) = -10,03\text{ kJ}$.

Avec $\left|w_{1\to2}^{(\text{rev})}\right| > \left|w_{1\to2}^{(\text{irrev})}\right|$, on voit bien que le travail délivré par le système est maximal quand l'évolution est réversible.

5.11 Nous exprimons l'enthalpie de réaction en fonction des enthalpies standard de formation des produits et des réactifs :

$$\Delta_r H^0_{298\text{K}} = \Delta_f H^0_{298\text{K}}(CH_4, g) + 2\Delta_f H^0_{298\text{K}}(H_2O, g) - \Delta_f H^0_{298\text{K}}(CO_2, g) - 4\Delta_f H^0_{298K}(H_2, g)$$

soit $-164,5 = -74,4 + 2\times(-241,6) - (-393,1) - 4\,\Delta_f H^0_{298K}(H_2, g)$

et, finalement $\Delta_f H^0_{298\text{K}}(H_2, g) = 0$. Ce résultat était attendu car H_2 est un corps simple dont l'enthalpie standard de formation est nulle.

5.12 Nous avons :

$$\Delta_r H^0_{298\text{K}}(\textit{réaction}) = \Delta_f H^0_{298\text{K}}(CH_4, g) + \Delta_f H^0_{298\text{K}}(H_2O, g) - \Delta_f H^0_{298\text{K}}(CO, g)$$

et, en portant les valeurs numériques : $\Delta_r H^0_{298\text{K}} = -74,4 - 241,6 - (-110,4) = -205,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette réaction est exothermique.

5.13

a) Soit la réaction de vaporisation H_2O (l) → H_2O (g). Nous pouvons écrire :

$$\Delta_r H^0_{298\text{K}} = \Delta_v H^0_{298\text{K}}(H_2O, l) = \Delta_f H^0_{298\text{K}}(H_2O, g) - \Delta_f H^0_{298\text{K}}(H_2O, l)$$

qui conduit à : $44 = \Delta_f H^0_{298\text{K}}(H_2O, g) - (-285,6)$.

et le résultat cherché est : $\Delta_f H^0_{298\text{K}}(H_2O, g) = -241,6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

b) La réaction de formation de l'eau (g) s'écrit H_2 (g) + $1/2O_2$ (g) → H_2O (g) et nous connaissons son enthalpie à 298 K. Formons un cycle avec cette réaction aux deux températures :

$$\begin{array}{ccc} H_2(g) + 1/2\,O_2(g) & \xrightarrow{\Delta_f H_{298K}(H_2O,\,g)} & H_2O(g) \\ \downarrow \Delta H_a & & \downarrow \Delta H_b \\ H_2(g) + 1/2\,O_2(g) & \xrightarrow{\Delta_f H_{398K}(H_2O,\,g)} & H_2O(g) \end{array}$$

Nous avons $\Delta_f H^0_{298\text{K}}(H_2O, g) = \Delta H_a + \Delta_f H^0_{398K}(H_2O, g) - \Delta H_b$.

Exprimons les chemins a et b :

$$\Delta H_a = C_p(H_2, g)(398-298) + \frac{1}{2}C_p(O_2, g)(398-298)$$

et $$\Delta H_b = C_p(H_2O, g)(398-298),$$

il vient alors : $\Delta H_a = 4,2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta H_b = 2,55\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

soit finalement $-241,6 = 4,2 + \Delta_f H^0_{398\text{K}}(H_2O, g) - 2,55 = 243,25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

et la valeur cherchée est : $\Delta_f H^0_{398\text{K}}(H_2O, g) = 243,25\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

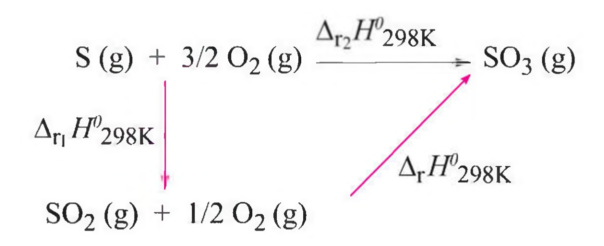
5.14

a) Nous avons $H = U + pV$ soit $\Delta H = \Delta U + \Delta(pV)$ et, comme p est constant (1 atm), $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$. Calculons $\Delta V = (18 \times 10^{-6} - 19{,}6 \times 10^{-6}) = -1{,}6 \times 10^{-6}$ m^3 soit $p\Delta V = (-1{,}6 \times 10^{-6}) \times 1{,}013 \times 10^5 = -1{,}63 \times 10^{-1}$ J pour une mole. Cela est négligeable par rapport à l'enthalpie de fusion (c'est normal car il n'y a pas d'émission de gaz, les phases sont à l'état condensé), d'ou le résultat $\Delta U \approx \Delta H = 6\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

b) Pour la réaction H_2O (l) → H_2O (g) à une pression constante de 1 atm, nous avons de façon similaire $\Delta V = (3{,}06 \times 10^{-2} - 18 \times 10^{-6}) \approx 3{,}06 \times 10^{-2}$ m^3 soit $p\Delta V = 3{,}06 \times 10^{-2} \times 1{,}013 \times 10^5 = 3{,}099$ kJ pour une mole. Ainsi, la variation d'énergie interne $\Delta U = 40{,}6 - 3{,}099 = 37{,}5$ kJ · mol^{-1}. Comme tout le volume vient de la vapeur d'eau, la contribution $p\Delta V$ aurait pu être calculée à partir de l'équation d'état des gaz parfaits : $p\Delta V = pV = nRT = 1 \times 8{,}314 \times 373 = 3{,}1$ kJ · mol^{-1}.

5.15 Il y a en premier un chauffage $q = C_v\,(T_2 - T_1)$ associé à un travail nul car le volume est maintenu constant puis une détente dans le vide associée à un travail nul car $p_{ext} = 0$. Nous avons donc pour l'ensemble de l'évolution : $q = C_v\,\Delta T$, $w = 0$ et $\Delta U = C_v\,\Delta T$. Dans le cas d'une détente contre la pression atmosphérique, outre la même contribution lors du chauffage sans travail échangé, la détente contribue par un travail $w = -p_2\,(V_2 - V_1) = -p_2\,\Delta V$ et finalement $\Delta U = C_v(T_2 - T_1) - p(V_2 - V_1) = C_v\Delta T - p_2\Delta V$.

5.16 Il faut former un cycle :



soit :

$$\Delta_{r2}H^0_{298K} = \Delta_{r1}H^0_{298K} + \Delta_r H^0_{298K}$$

et la valeur cherchée est : $\Delta_r H^0_{298K} = -395 + 296{,}6 = -\ 98{,}4\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.17 Dans SO_2, les deux liaisons SO se forment à partir de S (g) + 2O (g) qui proviennent de S (s) + O_2 (g) par sublimation (passage direct du solide au gaz) de S (s) et par rupture d'une liaison O_2. Par ailleurs, avec la réaction de formation de SO_2 (g) qui est S(s) + O_2 (g) → SO_2 (g), nous formons un cycle :

$\Delta_{sub}H^0_{298K}$ (S, s)

rupture – $2\Delta H_l(O_2)$

S (s) + O_2 (g) ⟶ S (g) + 2O (g)

$\Delta_f H_{298K}$ (SO_2, g)

$2\Delta H_l$(SO)

SO_2 (g)

et, il vient : $_{sub}H^0_{298K}(\text{S, s}) - \ H_l^0(O_2) + 2\ \ H_l^0(\text{SO}) = \ _f H^0_{298K}(SO_2, \text{g})$

soit 222,6 + 497,4 + 2 ΔH_l^0(SO) = – 296 et, finalement, ΔH_l^0(SO) = 508 kJ · mol^{-1}. L'énergie de liaison dépend de son environnement chimique. Ainsi, dans SO_3, la liaison SO est de plus faible énergie.

5.18 Nous allons former un cycle avec une branche à 298 K et une autre à 398 K.

$$\begin{array}{ccccc} CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) & \xrightarrow{\Delta_r H^0_{298K}} & CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(l) & \xrightarrow{2\,\Delta_{vap}H^0_{298K}(H_2O,l)} & CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g) \\ \downarrow\, C_p\,(CH_4, g)\,\Delta T,\ 2\,C_p\,(O_2, g)\,\Delta T & & & & \downarrow\, C_p\,(CO_2, g)\,\Delta T,\ 2\,C_p\,(H_2O, g)\,\Delta T \\ CH_4\,(g) + 2\,O_2\,(g) & \xrightarrow{\Delta_r H^0_{398K}} & CO_2\,(g) + 2\,H_2O\,(g) & & \end{array}$$

d'où

$$\Delta_r H^0_{298K} + 2\Delta_{vap} H^0_{298K}(H_2O, l) = \Delta_r H^0_{398K}$$
$$+ \Delta T\left[C_p(CH_4, g) + 2C_p(O_2, g) - C_p(CO_2, g) - 2C_p(H_2O, g)\right]$$

soit : $-888{,}5 + 2 \times 44 = \Delta_r H^0_{398K} + 10^2\,[55{,}18 + 2 \times 31{,}8 - 46{,}9 - 2 \times 38{,}5]10^{-3}$

et ainsi $\Delta_r H^0_{398K} = -800{,}99\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

5.19 L'enthalpie $H = U + pV$ est fonction de la température, de la pression et du volume. Mais comme pour un gaz parfait, l'équation d'état $pV = n\text{R}T$ relie ces variables, l'enthalpie ne dépend en fait que de la température.

5.20 Il est facile de voir la combinaison suivante des réactions (1) + (3) = (2). Par suite : $\Delta_{c1}H^0 = \Delta_{c2}H^0 - \Delta_{c3}H^0 = -1368 - (-874) = -494\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cette valeur est bien négative (réaction exothermique), comme toutes les réactions de combustion.

5.21 Formons un cycle qui conduit à :

$$\begin{array}{ccc} C\,(\text{diamant}) + O_2\,(g) & \xrightarrow{\Delta_{r1}H^0_{298K}} & CO_2\,(g)\,(g) \\ \downarrow\,\Delta_r H^0_{298K} & \nearrow\,\Delta_{r2}H^0_{298K} & \\ C\,(\text{graphite}) + O_2\,(g) & & \end{array}$$

$$\Delta_r H^0_{298K} + \Delta_{r2} H^0_{298K} = \Delta_{r1} H^0_{298K} \quad \text{d'ou} \quad \Delta_r H^0_{298K} = -395{,}01 + 393{,}13 = -1{,}88\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

5.22 Il y a 180/18 = 10 moles d'eau. La chaleur cédée au milieu extérieur est $\delta q = 10\,C_p(H_2O, l)\,[25 - 100] = 10 \times 75{,}29 \times 75 = 56\,467{,}5$ J et la variation d'entropie est donnée par

$$dS = \frac{\delta q}{T_{ext}} = \frac{56\,467{,}5}{298} = 189{,}5\ \text{J}$$

5.23 $$\Delta S_{T_1 \to T_2} = n\int_{T_1}^{T_2}\left(a + bT + \frac{c}{T^2}\right)\frac{dT}{T} = na\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T} + nb\int_{T_1}^{T_2} dT + nc\int_{T_1}^{T_2}\frac{dT}{T^3}$$

d'où : $$\Delta S_{T_1 \to T_2} = na\ln\frac{T_2}{T_1} + nb(T_2 - T_1) + \frac{nc}{2}\left(\frac{1}{T_1^2} - \frac{1}{T_2^2}\right)$$

5.24 On peut écrire :

$$S^0_{600K}(H_2, g) = S^0_{298K}(H_2, g) + \int_{298}^{600}\frac{C_p dT}{T} = S^0_{298K}(H_2, g) + C_p\int_{298}^{600}\frac{dT}{T} = 130{,}4 + 28{,}8\ln\frac{600}{298} = 150{,}5\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

5.25 Il vient, à partir de la réaction chimique :

$$\Delta_r S^0_{298K} = S^0(CO_2, g) + 2S^0(H_2O, g) - S^0(CH_4, g) - 2S^0(O_2, g)$$

soit :

$$\Delta_r S^0_{298K} = 214 + 2 \times 189 - 186 - 2 \times 205 = -\ 4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

Entre produits et réactifs, il y a le même nombre de moles à l'état gazeux. Le désordre est comparable pour les réactifs d'une part et les produits de l'autre et ainsi, la variation d'entropie est très faible. Quand l'eau est à l'état liquide, nous avons :

$$\Delta_r S^0_{298K} = 214 + 2 \times 70 - 186 - 2 \times 205 = -\ 242\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

Une forte décroissance de l'entropie est associée à cette réaction qui fait passer de 3 moles de gaz à une seule, donc qui voit le désordre nécessairement diminuer.

5.26 Nous avons la séquence suivante :

eau (l) → eau (l) → eau (g) → eau (g)

293 K [1] → 373 K [2] → 373 K [3] → 473 K

1. Contribution de la première étape (pour une mole) :

$$S^0_{373K}(H_2O, l) = S^0_{293K}(H_2O, l) + C_p(H_2O, l) \ln \frac{373}{293} = 69,8 + 75,2 \times 0,24$$
$$= 87,95\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

2. Contribution de la deuxième étape, la vaporisation de l'eau :

$$\frac{\Delta_v H^0_{373}}{373} = \frac{40 \times 10^3}{373} = 107\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \text{ soit,}$$

$$S^0_{373K}(H_2O, g) = S^0_{373K}(H_2O, l) + \frac{\Delta_v H^0_{373}}{373} = 87,95 + 107 = 194,95\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

3. Contribution de la troisième étape :

$$S^0_{493K}(H_2O, g) = S^0_{373K}(H_2O, g) + C_p(H_2O, g) \ln \frac{473}{373} = 194,95 + 33,4 \times 0,2375 = 202,9\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

5.27 Le calcul de l'entropie standard de réaction s'obtient par :

$$\Delta_f S^0_{298K} = S^0_{298K}(H_2O, l) - S^0_{298K}(H_2, g) - \frac{1}{2} S^0_{298K}(O_2, g) = 69,9 - 130,5 - \frac{1}{2} \times 205 = -163\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

Il y a diminution de l'entropie car, les réactifs étant à l'état gazeux et le produit à l'état liquide, le désordre diminue pour la réaction. L'enthalpie de la réaction chimique se confond avec l'enthalpie de formation de l'eau (l) et donc :

$$\Delta_r G^0_{298K} = \Delta_f H^0_{298K}(H_2O, l) - T \Delta_f S^0_{298K}(H_2O, l) = -285,6 + 298 \times 163 \cdot 10^{-3} = -3\,237\ kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

À cette valeur négative correspond un caractère spontané pour la réaction. Ainsi, en dépit d'une contribution défavorable de l'entropie qui diminue, la transformation est suffisamment exothermique pour surpasser l'évolution entropique. Dans le cas d'une réaction endothermique, la contribution enthalpique est défavorable, car positive. Il faut alors, pour que la réaction soit spontanée, une augmentation de l'entropie suffisante pour surpasser le caractère endothermique.

5.28 Le système étant isolé, $\Delta U = 0$ or $\Delta U = w + q$, soit $q = -w$. Comme $\delta w = -p\mathrm{d}V$, $w = -\int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V$ qui conduit, comme $pV = RT$, à $w = -RT \int_{V_1}^{V_2} \frac{\mathrm{d}V}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1} = -RT \ln 10$. Avec $q = RT \ln 10$, il vient $\Delta S = \frac{RT \ln 10}{T} = R \ln 10 = 8,31 \times 2,3 = 19,13\ J \cdot K^{-1}$. Cette augmentation de l'entropie confirme le caractère spontané de la détente d'un gaz.

5.29 Formons un cycle

$$\begin{array}{l} H_2 + 1/2\ O_2 \xrightarrow{\Delta_{c3}H^0} H_2O\ (l) \\ C_2H_4 + 3\ O_2 \xrightarrow{\Delta_{c1}H^0} 2\ CO_2 + 2\ H_2O\ (l) \end{array} \Bigg] \ 2CO_2 + 3H_2O\ (l)$$

$$C_2H_4 + 3\ O_2 \xrightarrow{X} C_2H_6 + 7/2\ O_2 \xrightarrow{\Delta_{c2}H^0} 2CO_2 + 3H_2O\ (l)$$

Il vient, $\Delta_{c1}H^0 + \Delta_{c3}H^0 = X + \Delta_{c2}H^0$

Soit, une chaleur d'hydrogénation

$$X = \Delta_{c1}H^0 + \Delta_{c3}H^0 - \Delta_{c2}H^0$$

$$X = -\ 1\ 386 - 286 + 1\ 540 = -\ 132\ \text{kJ·mol}^{-1}.$$

Corrigés des exercices du chapitre 6

6.1 Dans le système I, nous n'avons qu'un composant et une seule phase $v = 1 + 2 - 1 = 2$. On peut faire varier la température (chauffer l'enceinte) et la pression (élever ou baisser le piston).

La variance du système II est $v = 1 + 2 - 2 = 1$. Température et pression sont liées par $PV = \mathrm{R}T$. Si l'on fait varier la température, la pression va varier.

La variance de III est $v = c + 2 - 3 = 0$ (trois phases de l'eau). Nous sommes au point triple qui ne peut être atteint que si P (0,0060 atm) et T (0,0099 °C) sont fixées.

6.2

a) Dans les conditions usuelles la pression est fixée (pression atmosphérique ambiante). La variance est $v = 1 + 2 - 2 = 1$ (un composé, deux phases, liquide et vapeur). Si P est fixe, la température d'ébullition est fixée, constante.

b) Si l'on diminue la pression, la vapeur, en équilibre avec le liquide obéit à la loi de Boyle-Mariotte : $PV = n\mathrm{R}T$. Comme V est fixé par le vase, si P diminue, T varie dans la même proportion car $V\mathrm{d}P = n\mathrm{R}\mathrm{d}T$, les deux membres sont positifs, $\mathrm{d}P$ a le signe de $\mathrm{d}T$.

c) À haute altitude, la pression est plus faible qu'au niveau de la mer, donc la température d'ébullition baisse, il faut un temps beaucoup plus long pour cuire un œuf.

6.3

a) Pour une mole, $PV = \mathrm{R}T$, V étant exprimé en mètres cubes pour que P soit en pascals. D'où P calculée pour 1 L : $P = (8{,}314 \times 273)/10^{-3} = 2\,269{,}722 \times 10^3$ Pa.

b) Cette pression exprimée en bar est : $2\,269{,}722 \times 10^3 \times 10^{-5} = 22{,}70$ bar

c) Reportons les valeurs de l'énoncé avec $V_\mathrm{m} = 1$ L. Nous obtenons :

$$P = \frac{\mathrm{R}T}{V_\mathrm{m} - b} - \frac{a}{V_\mathrm{m}^{\,2}} = \frac{0{,}008314 \times 273}{1 - 0{,}02666} - \frac{0{,}02464}{1^2} = 23{,}07 \text{ bar.}$$

Nous remarquons que cette valeur est très proche de celle que nous avons obtenue par l'équation de Boyle-Mariotte.

6.4

a) L'hélium ne possède que deux électrons dans une couche 1s. Les forces de van der Waals sont alors très faibles : faible masse et peu d'électrons. Le point d'ébullition de l'hélium est l'un des plus faibles connus : – 268,9 °C.

b) Du fait que les forces de van der Waals sont négligeables, l'essentiel de l'énergie interne du gaz est égale à l'énergie cinétique : $U = 3/2\mathrm{R}T$ (pour une mole). La variation d'énergie est : $\mathrm{d}U = C_\mathrm{v}\Delta T = 3/2\mathrm{R}\mathrm{d}T$. Comme $\mathrm{d}T$ est le même pour les degrés celsius et kelvin :

$T(\mathrm{K}) = 273 + T(\text{degrés})$ donc $\mathrm{d}T(\mathrm{K}) = \mathrm{d}T(°\mathrm{C})$, nous pouvons prendre $\mathrm{d}T = \Delta T = 1$. Nous en déduisons : $C_\mathrm{v} = 3\mathrm{R}/2 = 12{,}47$ kJ · mol^{-1} · K^{-1}. Cette valeur ne dépend pas de la nature du gaz. Elle est valable en dehors des zones de changement de phases et ne s'applique en toute rigueur que pour les gaz monoatomiques (gaz rares).

c) L'énergie cinétique selon Boltzmann est, par atome : $E_\mathrm{C} = 3/2\mathrm{k_B}T$. Pour une mole nous avons $E_\mathrm{C}(\text{molaire}) = (3/2)\mathrm{k_B}T\mathrm{N_A}$ ($\mathrm{N_A}$ est le nombre d'Avogadro). D'après la question précédente :
$(3/2)\,\mathrm{k_B}T\mathrm{N_A} = (3/2)\mathrm{R}T$, d'où la relation de définition : $\mathrm{k_B} = \mathrm{R}/\mathrm{N_A}$.
La valeur numérique de $\mathrm{k_B}$ est : $(8{,}314)/(6{,}022 \times 10^{23})$ (J · mol^{-1} · K^{-1})/(mol^{-1}) = 1,3806 J · K^{-1}.

6.5

a) L'équation de Clapeyron s'écrit : $\ln(P_\mathrm{eq}/P_0) = (\Delta \mathrm{H_{vap}}/\mathrm{R})(1/T_0 - 1/T_\mathrm{eq})$. $\mathrm{T_{eq}}$ à 7 000 m est égale à 72 + 273 = 348 K et $T_0 = 373$ K (température d'ébullition de l'eau à pression ambiante).
Nous avons : $\ln(P_\mathrm{eq}/1{,}013 \times 10^5) = (42\,000/8{,}314)(1/373 - 1/348) = -0{,}973$.

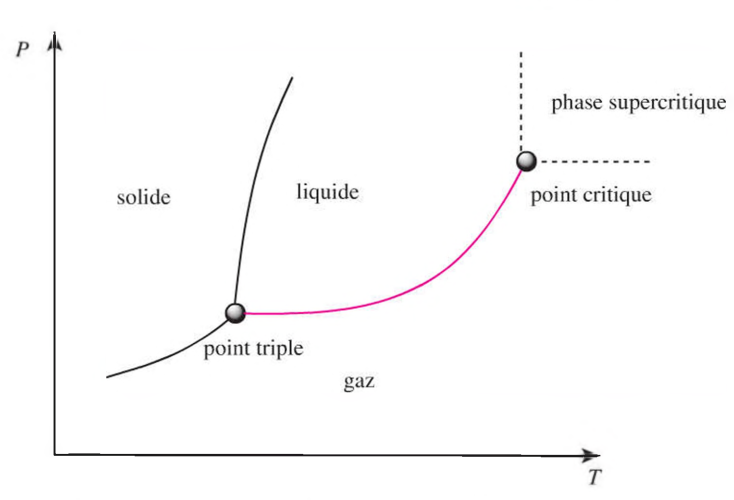
D'où : $P_{eq}/1{,}013 \times 10^5 = \exp(-0{,}973) = 0{,}378$.

On en tire $P_{eq} = 0{,}383 \times 10^5$ Pa.

b) En atmosphères, $P_{eq} = 0{,}383 \times 10^5 \times 9{,}869 \times 10^{-6} = 0{,}38$ atm. Remarque : en utilisant directement l'équation de Clapeyron en atm, nous aurions : $P_{eq}/1 = \exp(-0{,}973) = 0{,}38$ atm.

6.6 Nous avons : $\beta_V = (1/V_0)(\Delta T/\Delta V)$. En passant à des variations infinitésimales, $\beta_V = (1/V_0)(\partial V/\partial T)$. Comme $PV = nRT$, $V = nRT/P$ et $\partial V/\partial T = nR/P$. En reportant dans l'expression de β_V, il vient : $\beta_V = nR/PV_0 = nR/nRT = 1/T$ (cette valeur n'est valable que pour les gaz parfaits).

6.7



6.8 À la pression ambiante, la température de A pur est T_{eb}.

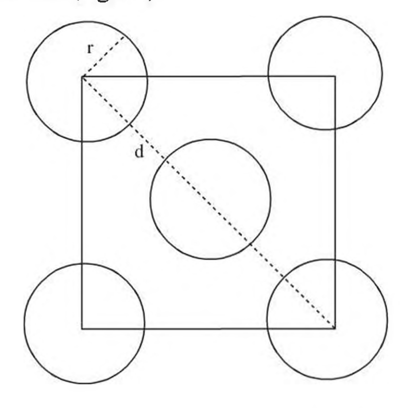
a) Si l'on ajoute une faible quantité de S, la température d'ébullition devient T'_{eb} avec $T'_{eb} > T_{eb}$ et $\Delta T_{eb} > 0$.

b) Posons : $\Delta T_{eb} = K_{eb} \cdot m_s$. Pour 0,5 g de S, $m_s = 0{,}5/50$ et $\Delta T_{eb} = (2{,}6 \times 0{,}5)/50{,}0 = 0{,}026$ °C. Pour 5 g, l'élévation est $\Delta T_{eb} = (2{,}6 \times 5{,}0)/50{,}0 = 0{,}13$ °C. Les deux élévations de température sont faibles et pour les mesurer, il faut un thermomètre de grande précision.

6.9

a) Le volume de la cellule de base est $a^3 = 2{,}8092 \cdot 10^{-27}$ m^3, d'où $a = 1{,}411 \cdot 10^{-9}$ m, soit, au choix, 14,11 Å ou 1,411 nm ou encore 1 411 pm.

b) Considérons une face du système cubique à faces centrées : elle comporte cinq sphères de C_{60} disposées aux sommets et au centre (figure).



La distance la plus courte entre deux sphères est égale à la moitié de la diagonale, soit :

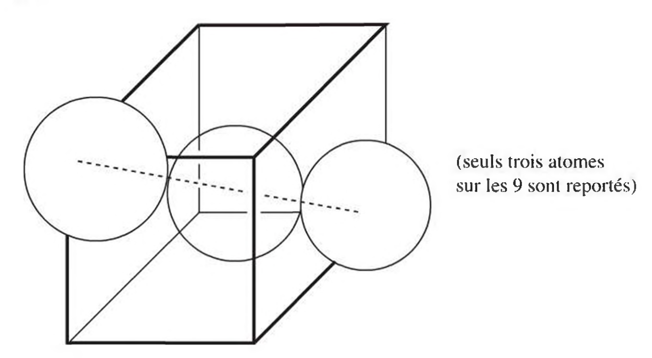
$$d = \frac{1{,}411\sqrt{2}}{2} \times 10^{-9}\,\text{m} = 0{,}998 \times 10^{-9}\,\text{m} = 9{,}98\ \text{Å}$$

Soit r le rayon de la sphère de C_{60}, nous avons : $d = 2r + 3{,}36 = 9{,}98$ Å, d'où $r = 3{,}31$ Å (le rayon mesuré est voisin de 3,5 Å).

6.10

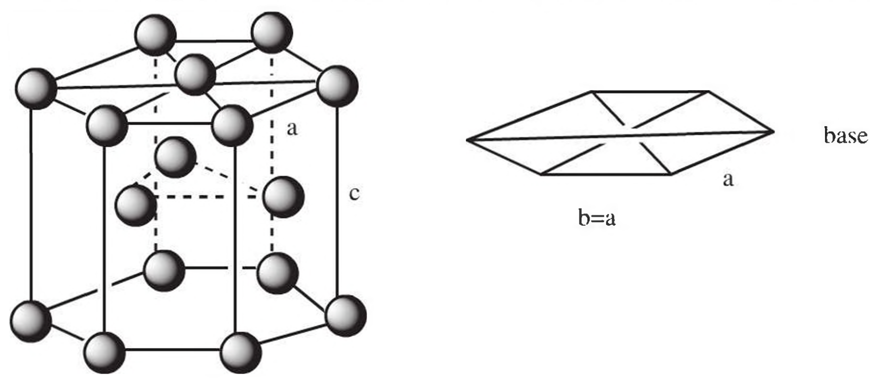
a) Dans le réseau cubique centré, les huit sommets du cube sont partagés entre huit cubes adjacents et l'atome central est isolé. Il y a donc 8(1/8) + 1 = 2 atomes par maille. La masse volumique est donnée par $\rho = MZ/VN_A$ où M est la masse molaire, Z le nombre d'atomes par maille et V le volume de la maille. Le volume est $V = (2{,}86 \times 10^{-10})^3 = 23{,}394 \times 10^{-30}$ m³. D'où nous déduisons la valeur : $\rho = \dfrac{2 \times 55{,}847}{23{,}394 \times 6{,}022 \times 10^{-7}} = 0{,}7928 \times 10^7$ g · m⁻³. Sachant que 1 m³ = 10⁶ cm³, nous avons : $\rho = 0{,}7928 \times 10^7 \times 10^{-6}$ g · cm⁻³ = 7,928 g · cm⁻³ ou encore 7 928 kg · m⁻³.

b) L'atome central est tangent aux huit sphères centrées sur les sommets. Le long de la diagonale du cube, nous avons trois atomes tangents. Si r est le rayon d'un atome, la longueur de la diagonale est $d = a\sqrt{3} = 4r$:



Nous en déduisons $r = \dfrac{2{,}86 \times \sqrt{3}}{4} \cdot 10^{-10}$ m= 1,238 · 10⁻¹⁰ m = 1,238 Å (le rayon mesuré est 1,24 Å).

6.11 La surface S de la base est égale à six fois celle d'un triangle équilatéral de côté a :



a) $S = 6 \times 0{,}295 \times 0{,}295 \times \dfrac{\sqrt{3}}{4} \times 10^{-18}\,\text{m}^2 = 0{,}2261 \cdot 10^{-18}\,\text{m}^2$. Le volume est :

$V = 0{,}2261 \times 0{,}468 \times 10^{-27}$ m³, soit $V = 1{,}058 \times 10^{-22}$ cm³. Il y a 12(1/6) + 2(1/2) + 3 = 6 atomes par maille. On en déduit la masse volumique : $\rho = \dfrac{47{,}867 \times 6}{1{,}058 \times 6{,}022 \times 10^{(23-22)}} = 4{,}507 \approx 4{,}51$ g · cm⁻³.

b) Le rayon s'obtient de façon très simple, c'est la moitié du côté $a = b$, soit $r = 0{,}1475$ nm (ou 1,475 Å).

Remarque : nous pouvons le vérifier à l'aide des résultats donnés dans la fiche décrivant ce système. Si le réseau est compact, nous avons $c = 2a(\sqrt{6}/3) = 0{,}482$ nm. Cette valeur est proche de 0,468 nm donné dans l'énoncé, mais un écart existe, c'est pourquoi ce système est appelé « semi compact ».

Corrigés des exercices du chapitre 7

7.1 La constante d'équilibre s'exprime en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits :

$$K = \frac{P_{PCl_3}/P^0 \times P_{Cl_2}/P^0}{P_{PCl_5}/P^0} = \frac{P_{PCl_3} \times P_{Cl_2}}{P_{PCl_5} \times P^0}$$

L'enthalpie libre de réaction standard est reliée à la constante d'équilibre par la relation suivante :

$$\Delta_r G^0 = -\mathrm{R}T\ln K$$

Application numérique :

$$\Delta_r G^0 = -8{,}31 \times 473 \times \ln(0{,}273) = -5\ 103\ \mathrm{J \cdot mol^{-1}} = -5{,}1\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

Dans cette réaction, le nombre de molécules de gaz est différent du côté des réactifs et des produits. La pression est donc un facteur d'équilibre. Si la pression totale est diminuée, le système va s'opposer à cette diminution de pression en évoluant dans le sens d'une augmentation du nombre de molécules gazeuses. L'équilibre se déplace donc dans le sens direct (de la gauche vers la droite).

La loi de van't Hoff permet de connaitre les variations de la constante d'équilibre avec la température :

$$\frac{\mathrm{d}\ln K}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta_r H^\circ}{\mathrm{R}T^2}$$

soit, en considérant que $\Delta_r H^0$ est indépendante de la température (attention à ne pas oublier de mettre les températures en Kelvin) :

$$\int_{K_{473K}}^{K_{500K}} \mathrm{d}\ln K = \frac{\Delta_r H^0}{R}\int_{473K}^{500K}\frac{\mathrm{d}T}{T^2} \quad \text{alors} \quad \ln K_{500K} - \ln K_{473K} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left[-\frac{1}{T}\right]_{473K}^{500K}$$

$$\ln K_{500K} - \ln K_{473K} = \frac{92{,}2\times10^3}{8{,}314}\left[-\frac{1}{500}+\frac{1}{473}\right]$$

$$\ln K_{500K} = \ln(0{,}273) + \frac{92{,}2\times10^3}{8{,}314}\left[-\frac{1}{500}+\frac{1}{473}\right]$$

Soit : $\ln K_{500K} = \ln(0{,}273) + \frac{92{,}2\times10^3}{8{,}314}\left[-\frac{1}{500}+\frac{1}{473}\right]$ soit : $\ln K_{500K} = -0{,}03223$.

D'où : $K_{500K} = 0{,}968$.

On note que la valeur de K calculée à 227 °C est supérieure à celle obtenue à 200 °C, ce qui est en accord avec le principe de Le Chatelier et la loi de Van't Hoff, l'enthalpie standard de réaction étant positive.

7.2 **a)** L'hydroxyde de potassium est totalement dissocié en milieu aqueux pour donner K^+ et OH^-. OH^- constitue la base la plus forte qui existe dans l'eau ; on a donc une solution de base forte concentrée (10^{-1} mol · L^{-1}). On utilise la relation simplifiée permettant de calculer le pH d'une solution de base forte, en faisant l'hypothèse que les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau peuvent être négligés, ce qui correspond à un pH de solution supérieur à 7,5 :

pH = 14 + log$C$ ici C = 0,1 mol · L^{-1} donc pH = 14 + log(0,1) = 14 – 1 = 13

Le pH de la solution est bien supérieur à 7,5, l'hypothèse de calcul est vérifiée.
Une solution de KOH 10^{-1} mol · L^{-1} a donc un pH égal à 13.

b) L'acide chlorhydrique est un acide fort dans l'eau ; il se dissocie totalement dans l'eau selon :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Dans ce cas, la concentration en H_3O^+ est de 10^{-2} mol · L^{-1}, on peut donc utiliser la relation approchée pour le calcul d'une solution d'acide fort, en faisant l'hypothèse que les protons proviennent majoritairement de la dissociation de l'acide, en négligeant ceux provenant de l'autoprotolyse de l'eau, ce qui correspond à un pH inférieur à 6,5 :

$$pH = -\log C = -\log(10^{-2}) = 2$$

Le pH étant inférieur à 6,5, l'hypothèse de calcul est vérifiée. La solution d'acide chlorhydrique à 10^{-2} mol · L^{-1} a donc un pH égal à 2.

c) L'acide fluorhydrique HF possède un pK_a de 3,2 ; HF est donc un acide faible dans l'eau.

$$HF + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + F^-$$

Sa concentration est élevée, à 0,1 mol × L^{-1}. Nous utilisons dans ce cas la relation approchée du calcul du pH d'une solution d'acide faible, en faisant l'hypothèse que le les protons provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables devant ceux provenant de la dissociation de l'acide (pH < 6,5) et en supposant que la dissociation de l'acide est faible (pH < pK_a – 1 = 2,2) :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[HF]_i)$$

$$pH = \frac{1}{2}(3,2 - \log 0,1) = \frac{1}{2}(4,2) = 2,1$$

Le pH calculé à l'aide de la relation approchée est bien inférieur à 2,2, les deux hypothèses de calcul sont donc vérifiées.

d) L'acétate de sodium CH_3COONa est dissocié dans l'eau en Na^+ et CH_3COO^-. Les ions Na^+ sont indifférents du point de vue acido-basique. Le pK_a du couple CH_3COOH/ CH_3COO^- vaut 4,7. L'acétate CH_3COO^- est une base faible dans l'eau.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-.$$

La concentration de la base faible est élevée (10^{-1} mol × L^{-1}), nous allons donc utiliser la relation approchée permettant de calculer le pH d'une solution de base faible, en faisant l'hypothèse que les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligeables (pH > 7,5) et que l'acétate est faiblement protonée (pH > pK_a + 1 = 4,7 + 1 = 5,7) :

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log[CH_3COO^-]).$$

Soit : $pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log[CH_3COO^-]) = \frac{1}{2}(14 + 4,7 + \log 0,1) = 8,85$

Le pH calculé est supérieur à 7,5 puisque le pH calculé vaut 8,85. Les deux hypothèses de calcul sont bien vérifiées.

7.3 Le taux de déprotonation d'un acide, noté α, est défini comme le rapport entre le nombre de moles d'acide dissocié et le nombre de moles d'acide initial, soit :

$$\alpha = \frac{[NH_3]_{éq}}{[NH_4^+]_i} \quad \text{soit} \quad [NH_3]_{éq} = \alpha[NH_4^+]_i$$

À l'équilibre : $[NH_3]_{éq} = \alpha[NH_4^+]_i$.

En utilisant la conservation de la matière : $[NH_4^+]_i = [NH_3]_{éq} + [NH_4^+]_{éq}$.

donc : $[NH_3]_{éq} = [NH_4^+]_i - [NH_4^+]_{éq} = [NH_4^+]_i(1-\alpha)$.

En utilisant l'électroneutralité : $[H_3O^+]_{éq} + [NH_4^+]_{éq} = [OH^-]_{éq} + [Cl^-]_{éq}$.

Les ions hydroxydes peuvent être négligés, la solution étant acide : $[H_3O^+]_{éq} + [NH_4^+]_{éq} = [Cl^-]_{éq}$,

d'où $[H_3O^+]_{éq} = [Cl^-]_{éq} - [NH_4^+]_{éq} = [NH_4^+]_i - [NH_4^+]_i(1-\alpha) = \alpha[NH_4^+]_i$.

donc : $[H_3O^+]_{éq} = [NH_3]_{éq}$.

On a, en utilisant la constante d'acidité du couple NH_4^+/NH_3 :

$$K_a = \frac{[H_3O^+]_{éq}[NH_3]_{éq}}{[NH_4^+]_{éq}} = \frac{\alpha^2[NH_4^+]_i}{(1-\alpha)}$$

L'acide est assez concentré en solution, on fait donc l'hypothèse qu'il est peu dissocié, soit $\alpha << 1$. Cela permet de simplifier l'expression précédente et d'en déduire la valeur de α :

$K_a = \alpha^2[NH_4^+]_i$ d'où $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{[NH_4^+]_i}}$

Application numérique : $\alpha = \sqrt{\frac{10^{-9,2}}{0,15}} = 6,5 \times 10^{-5}$.

On a donc bien $\alpha << 1$, l'acide est très peu dissocié. Pour le calcul du pH, nous pouvons utiliser la relation approchée du pH d'une solution d'acide faible :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[NH_4^+]_i)$$

Application numérique : $pH = \frac{1}{2}(9,2 - \log(0,15)) = 5,0$.

Le pH calculé est bien inférieur à 6,5, ce qui vérifie les deux hypothèses de calcul dans ce cas, $pH < 6,5$ et $pH < pKa - 1 = 8,2$.

Lorsqu'on ajoute de la soude à la solution d'acide faible NH_4^+, la réaction totale acide/base suivante se produit :

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O$$

Notons V_1 le volume de chaque solution, le volume total final est $2V_1$.

Le nombre de moles d'acide faible initial vaut : $0,15\ V_1$.

Le nombre de moles de base forte initial vaut : $0,05\ V_1$.

La quantité de soude introduite est plus faible que celle en acide faible : la base forte est en défaut et est totalement consommée en fin de réaction. La quantité de moles d'acide faible en fin de réaction vaut donc :

$$(n_{NH_4^+})_{finale} = (n_{NH_4^+})_{initial} - (n_{OH^-})_{initial} = (0,15 - 0,05) \times V_1 = 0,1 \times V_1$$

Donc la concentration finale en acide faible est :

$$[NH_4^+]_{finale} = \frac{(n_{NH_4^+})_{finale}}{V_{total}} = \frac{0,1 \times V_1}{2 \times V_1} = 0,05\ mol \cdot L^{-1}.$$

La solution contient donc l'acide faible en concentration relativement élevée. Nous allons utiliser la formule approchée du calcul du pH d'une solution d'acide faible, en supposant que les ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligés devant ceux provenant de la dissociation de l'acide ($pH < 6,5$) et que l'acide est peu dissocié ($pH < pK_a - 1 = 8,2$) :

$$pH = \frac{1}{2}(pK_a - \log[NH_4^+]) \text{ d'où } pH = \frac{1}{2}(9,2 - \log(0,05)) = 5,25$$

Le pH calculé est inférieur à 6,5. Les deux hypothèses permettant d'utiliser la relation approchée sont donc vérifiées.

7.4 D'après les données :

H_2CO_3 prédomine pour $pH < pK_{a2} - 1 = 5,4$.

HCO_3^- est un ampholyte : il est à la fois acide et base. C'est la base conjuguée de H_2CO_3 et

l'acide conjugué de CO_3^{2-}. Prédomine dans le domaine de pH : $pK_{a2} + 1 < pH < pK_{a1} - 1$, soit $7,4 < pH < 11,3$.

CO_3^{2-} prédomine pour $pH > pK_{a1} + 1 = 11,3$.

L'échelle de prédominance simplifiée est la suivante :

H_2CO_3	HCO_3^-	CO_3^{2-}
0 — 6,4	6,4 — 10,3	10,3 — 14 (pH)

Le carbonate de sodium Na_2CO_3 est dissocié dans l'eau selon :

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2\ Na^+ + CO_3^{2-}$$

Na^+ est un ion indifférent et CO_3^{2-} est une base faible dans l'eau.
Le pH de la solution de carbonate de sodium est le pH d'une solution de base faible, en faisant l'hypothèse que la solution est basique et qu'on peut négliger l'autoprotolyse de l'eau :

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log[CO_3^{2-}]) = \frac{1}{2}(14 + 10,3 + \log 0,1) = \frac{1}{2}(14 + 10,3 - 1) = 11,65$$

Le pH de la solution de carbonate de sodium Na_2CO_3 vaut 11,65. Le pH calculé est bien supérieur à 7,5 et aussi supérieur à $pK_{a1} + 1 = 11,3$. Nous pouvions donc bien utiliser la relation approchée pour le pH d'une solution de base faible.

On mélange Na_2CO_3 0,1 M et $NaHCO_3$ 0,05 mol · L^{-1}. La dissolution de ces deux sels donne les ions CO_3^{2-} et les ions HCO_3^-. L'espèce CO_3^{2-} est la base conjuguée de l'acide HCO_3^- :

$$HCO_3 \rightleftarrows CO_3^{2-} + H^+$$

Le pK_a de ce couple vaut 10,3 et on peut écrire :

$$pH = pK_a + \log\frac{[Base]_{éq}}{[Acide]_{éq}} = pK_a + \log\frac{[CO_3^{2-}]_{éq}}{[HCO_3^-]_{éq}}$$

D'où : $pH = 10,3 + \log\frac{0,1}{0,05} = 10,3 + 0,3 = 10,6$

7.5 NaOOCH est complètement dissocié en solution pour donner Na^+ et $HCOO^-$. Na+ est un ion indifférent du point de vue acido-basique, il ne réagit pas avec l'eau. L'ion $HCOO^-$ est une base faible qui réagit sur l'eau selon : $HCOO^- + H_2O \rightleftarrows HCOOH + OH^-$

Les espèces présentes en solution sont : Na^+, H_3O^+, OH^-, $HCOO^-$ et HCOOH.

La protonation de la base $HCOO^-$ est faible, son pK_a étant petit et sa concentration étant élevée. L'espèce HCOOH n'est donc pas prédominante.

Les protons provenant de l'autoprotolyse de l'eau et les ions hydroxydes provenant de la protonation de la base sont minoritaires car les deux équilibres suivants sont peu déplacés vers la droite :

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-$$

$$HCOO^- + H_2O \rightleftarrows HCOOH + OH^-$$

Les espèces prédominantes dans l'eau sont donc : $HCOO^-$ et Na^+.

La solution obtenue est basique car $HCOO^-$ est une base qui réagit partiellement sur l'eau en produisant des ions OH^-. Donc $[OH^-] > [H_3O^+]$ donc $pH > 7$.

Nous pouvons utiliser la relation approchée pour le calcul d'une solution de base faible, en supposant que les ions hydroxyde provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligés devant ceux provenant de la dissociation de l'acide et que la protonation de la base est faible :

$$pH = \frac{1}{2}(14 + pK_a + \log[HCOO^-]_i) = \frac{1}{2}(14 + 3,8 + \log(0,1)) = \frac{1}{2}(14 + 3,8 - 1) = 8,4$$

Vérifions les deux hypothèses permettant ce calcul :

– Les ions OH^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau sont négligés, ce qui correspond à un pH supérieur à 7,5. C'est bien le cas ici puisque le pH calculé vaut 8,2.

– La base est faiblement protonée, soit $[HCOO^-] > 10\,[HCOOH]$, soit, d'après la relation de Henderson Hasselbach : $pH > pK_a + 1$. Cette hypothèse est vérifiée puisque $pH = 8,2 > 3,4 + 1 = 4,4$.

HCl est un acide fort dans l'eau et $HCOO^-$ une base faible, on a donc la réaction acide/base suivante entre l'acide fort et la base faible :

$H_3O^+ + HCOO^- \rightleftarrows HCOOH + H_2O$ de constante d'équilibre.

$$K = \frac{[HCOOH]_{éq}}{[HCOO^-]_{éq} \times [H_3O^+]_{éq}} = \frac{1}{K_a} = 10^{3,8}$$

La valeur de la constante d'équilibre montre que la réaction peut être considérée comme quasi totale :

$$H_3O^+ + HCOO^- \rightarrow HCOOH + H_2O$$

Initialement, en notant V_1 le volume de chaque solution (volume total final = $2V_1$) :

– le nombre de moles d'acide HCl est : $0,2 \times V_1$;

– le nombre de moles de base faible $HCOO^-$ est $0,1 \times V_1$.

La base faible $HCOO^-$ est en défaut par rapport à l'acide : elle est donc complètement consommée en fin de réaction.

En fin de réaction, il reste de l'acide en excès. Le nombre de moles d'acide à l'équilibre vaut :

$$(n_{H_3O^+})_{finale} = (n_{H_3O^+})_{initial} - (n_{HCOO^-})_{initial}$$

soit $(n_{H_3O^+})_{finale} = 0,2 \times V_1 - 0,1 \times V_1$

La concentration en acide est : $[H_3O^+]_{finale} = \dfrac{(n_{H_3O^+})_{finale}}{2 \times V_1}$.

Soit : $[H_3O^+]_{éq} = \dfrac{0,2 \times V_1 - 0,1 \times V_1}{2 \times V_1}$.

D'où : $[H_3O^+]_{finale} = \dfrac{0,2 \times V_1 - 0,1 \times V_1}{2 \times V_1} = \dfrac{0,1}{2} = 0,05\ mol \cdot L^{-1}$.

La solution contient donc un acide fort, qui impose le pH de la solution. On utilise la relation approchée pour le calcul du pH d'une solution d'acide fort, en supposant que les ions H_3O^+ provenant de l'autoprotolyse de l'eau peuvent être négligés devant ceux provenant de l'acide fort (pH < 6,5) :

$$pH = -\log C = -\log(0,05) = 1,3$$

Le pH calculé est inférieur à 6,5, ce qui permet de valider l'utilisation de la relation approchée.

7.6 On souhaite préparer une solution tampon de pH = 7,0. Une solution tampon est, par définition, une solution dont le pH varie peu par dilution modérée ou suite à l'ajout modéré d'acide fort ou de base forte. Elle est constituée d'un acide faible et de sa base conjuguée.

La zone tampon, pour un couple acide/base conjugués donné, est comprise dans le domaine de pH : $pK_a - 1 < pH < pK_a + 1$

Voyons quelles sont les zones tampons pour les différents couples susceptibles d'être mis en jeu :

Couple	p*Ka*	Zone tampon
CH_3COOH/ CH_3COO^-	4,8	3,8-5,8
HPO_4^{2-}/PO_4^{3-}	12,0	11,0-13,0
$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$	7,2	6,2-8,2
$H_3PO_4/H_2PO_4^-$	2,2	1,2-3,2

D'après les limites des domaines des zones tampons pour chaque couple acide/base considéré, on observe que seul le couple $H_2PO_4^-$/ HPO_4^{2-} présente une zone tampon comprenant le pH souhaité (7,0). Il faut donc utiliser la solution de$NaHPO_4$ à 0,1 mol · L^{-1}. À cette solution de base faible (base faible du couple $H_2PO_4^-$/HPO_4^{2-}), on ajoute une solution d'acide fort HCl afin de neutraliser une partie de la base HPO_4^{2-} selon :

$$HPO_4^{2-} + H_3O^+ \rightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$

Sachant que : $[HPO_4^{2-}]_{éq} + [H_2PO_4^-]_{éq} = C$ (1)

Et que : $pH = pK_a + \log\dfrac{[HPO_4^{2-}]_{éq}}{[H_2PO_4^-]_{éq}}$ (2)

On a donc, en utilisant (2) : $\log\dfrac{[HPO_4^{2-}]_{éq}}{[H_2PO_4^-]_{éq}} = pH - pK_a$

Soit : $\dfrac{[HPO_4^{2-}]_{éq}}{[H_2PO_4^-]_{éq}} = 10^{pH-pK_a}$ ou $[HPO_4^{2-}]_{éq} = [H_2PO_4^-]_{éq}10^{pH-pK_a}$

En substituant cette expression dans (1) : $[H_2PO_4^-]_{éq}10^{pH-pK_a} + [H_2PO_4^-]_{éq} = C$

Soit $[H_2PO_4^-]_{éq}(1+10^{pH-pK_a}) = C$

D'où $[H_2PO_4^-]_{éq} = \dfrac{C}{(1+10^{pH-pK_a})}$

Application numérique : $[H_2PO_4^-]_{éq} = 0{,}0614\ mol \cdot L^{-1}$ et $[HPO_4^{2-}]_{éq} = 0{,}0386\ mol \cdot L^{-1}$.

On ajoute donc de l'acide fort HCl de façon à neutraliser une partie de la base faible initialement présente. On ajoute HCl à une concentration de 0,0614 mol · L^{-1} de façon à obtenir une solution présentant une concentration en HPO_4^{2-} et $H_2PO_4^-$ de concentrations respectivement égales 0,0386 et 0,0614 mol · L^{-1} à l'équilibre.

7.7 Le dioxygène est neutre donc le degré d'oxydation des deux atomes d'oxygène est nul.

La molécule d'eau est neutre, donc la somme des degrés d'oxydation des deux atomes d'hydrogène et de l'oxygène est nulle. L'hydrogène est moins électronégatif que l'atome d'oxygène, donc le degré d'oxydation de chaque atome l'hydrogène est égal à +I et celui de l'oxygène à –II.

Dans N_2H_4, l'atome d'hydrogène, moins électronégatif que l'azote, a un degré d'oxydation de +I, donc, les deux atomes d'azote ont un degré d'oxydation de –II.

L'anion $Cr_2O_7^{2-}$ possède une charge de –2. La somme des degrés d'oxydation vaut donc –II. On attribue à l'atome d'oxygène un degré d'oxydation de –II, donc le degré d'oxydation de chaque atome de chrome vaut : (–II – (7 × –II))/2 = +VI.

L'anion IO_3^- a une charge de –I. La somme des degrés d'oxydation vaut donc –I. On attribue à l'atome d'oxygène un degré d'oxydation de –II, donc le degré d'oxydation de l'iode vaut : –I – (3 × –II) = +V.

Le monoxyde d'azote NO est neutre. La somme des degrés d'oxydation de l'azote et de l'oxygène est donc nulle. L'oxygène étant plus électronégatif que l'azote, son degré d'oxydation vaut –II ; donc le degré d'oxydation de l'azote vaut +II.

7.8 Les deux couples redox mis en jeu sont I_2/I^- et $S_4O_6^{2-}$ / $S_2O_3^{2-}$. Pour écrire la réaction se produisant, commençons par écrire les deux demi-équations redox de chaque couple pour savoir le nombre d'électrons mis en jeu dans chaque couple :

Couple I_2/I^- : $I_2 + 2e^- \rightleftarrows 2I^-$ (1)

Couple : $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$ (2)

Le même nombre d'électrons est échangé dans chaque couple, ainsi, la réaction s'écrit :

(1) – (2) : $$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightleftarrows 2I^- + S_4O_6^{2-} \quad (3)$$

La constante d'équilibre de la réaction (3) s'écrit :

$$K = \frac{[I^-]_{éq}^2 \times [S_4O_6^{2-}]_{éq}}{[I_2]_{éq} \times [S_2O_3^{2-}]_{éq}^2}$$

De plus, les équations de Nernst pour les deux couples s'écrivent, à 25 °C :

Couple I_2/I^- : $$E_1 = E^0_{I_2/I^-} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[I_2]_{éq}}{[I^-]^2_{éq}}$$

Couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$: $$E_2 = E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[S_4O_6^{2-}]_{éq}}{[S_2O_3^{2-}]^2_{éq}}$$

À l'équilibre, les potentiels sont égaux : $E_1 = E_2$, donc :

$$E^0_{I_2/I^-} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[I_2]_{éq}}{[I^-]^2_{éq}} = E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[S_4O_6^{2-}]_{éq}}{[S_2O_3^{2-}]^2_{éq}},$$

soit, en réorganisant pour faire apparaître la constante d'équilibre :

$$E^0_{I_2/I^-} - E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = \frac{0{,}059}{2}\log\left(\frac{[I^-]^2_{éq} \times [S_4O_6^{2-}]_{éq}}{[I_2]_{éq} \times [S_2O_3^{2-}]^2_{éq}}\right) = \frac{0{,}059}{2}\log K$$

D'où : $E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = E^0_{I_2/I^-} - \frac{0{,}059}{2}\log K.$

Application numérique : $E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} = 0{,}54 - \frac{0{,}059}{2}\log 3{,}92\times10^{15} = 0{,}08$ V

Le potentiel standard du couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$ vaut 0,08 V et celui du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ vaut 1,33 V. Qualitativement, en utilisant la règle du gamma, d'après les valeurs de potentiel, $S_2O_3^{2-}$ est le réducteur le plus fort et $Cr_2O_7^{2-}$ est l'oxydant le plus fort. Une réaction redox spontanée n'est donc pas envisageable entre $S_4O_6^{2-}$ et Cr^{3+}. Nous pouvons le vérifier en calculant la constante d'équilibre de la réaction entre $S_4O_6^{2-}$ et Cr^{3+}.

Couple $S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}$: $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftarrows 2S_2O_3^{2-}$ (2)

Couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftarrows 2Cr^{3+} + 7H_2O$ (4)

Il faut multiplier la réaction (2) par 3 pour écrire la réaction finale :

(2) × 3 – (4) $$3S_4O_6^{2-} + 2Cr^{3+} + 7H_2O \rightleftarrows S_2O_3^{2-} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$$

La constante d'équilibre s'écrit : $$K = \frac{[S_2O_3^{2-}]_{éq}^6 \times [Cr_2O_7^{2-}]_{éq} \times [H^+]_{éq}^{14}}{[S_4O_6^{2-}]_{éq}^3 \times [Cr^{3+}]_{éq}^2}$$

Les équations de Nernst pour les deux couples s'écrivent, à 25 °C :

$$E_2 = E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[S_4O_6^{2-}]_{éq}}{[S_2O_3^{2-}]^2_{éq}}$$

$$E_4 = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]_{éq} \times [H^+]_{éq}^{14}}{[Cr^{3+}]^2_{éq}}$$

À l'équilibre, $E_2 = E_4$, soit :

$$E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} + \frac{0{,}059}{2}\log\frac{[S_4O_6^{2-}]_{éq}}{[S_2O_3^{2-}]^2_{éq}} = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0{,}059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]_{éq} \times [H^+]_{éq}^{14}}{[Cr^{3+}]^2_{éq}}$$

D'où : $E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} + \frac{0,059}{2}\log\frac{[S_4O_6^{2-}]_{éq}}{[S_2O_3^{2-}]^2_{éq}} = E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} + \frac{0,059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]_{éq}\times[H^+]^{14}_{éq}}{[Cr^{3+}]^2_{éq}}$

$$E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} - E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = \frac{0,059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]_{éq}\times[H^+]^{14}_{éq}}{[Cr^{3+}]^2_{éq}} - \frac{0,059}{6}\log\frac{[S_4O_6^{2-}]^3_{éq}}{[S_2O_3^{2-}]^6_{éq}}$$

$$E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} - E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}} = \frac{0,059}{6}\log\frac{[Cr_2O_7^{2-}]_{éq}\times[H^+]^{14}_{éq}\times[S_2O_3^{2-}]^6_{éq}}{[Cr^{3+}]^2_{éq}\times[S_4O_6^{2-}]^3_{éq}} = \frac{0,059}{6}\log K$$

D'où : $\log K = \frac{0,059}{6}(E^0_{S_4O_6^{2-}/S_2O_3^{2-}} - E^0_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}})$

Application numérique : $\log K = \frac{0,059}{6}(0,08-1,33)$ soit K = 7 10^{-128} << 1.

Il n'y a donc pas de réaction redox spontanée entre $S_4O_6^{2-}$ et Cr^{3+}.

7.9 D'après les valeurs des potentiels standard des couples $Ag^+/Ag_{(s)}$ et $Cu^{2+}/Cu_{(s)}$, $Cu_{(s)}$ est le réducteur le plus fort et Ag^+ l'oxydant le plus fort. La réaction redox spontanée est donc :

– Demi-équation pour le couple : $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)}$ (1) × 2

– Demi-équation pour le couple : $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftarrows Cu_{(s)}$(2) × 1

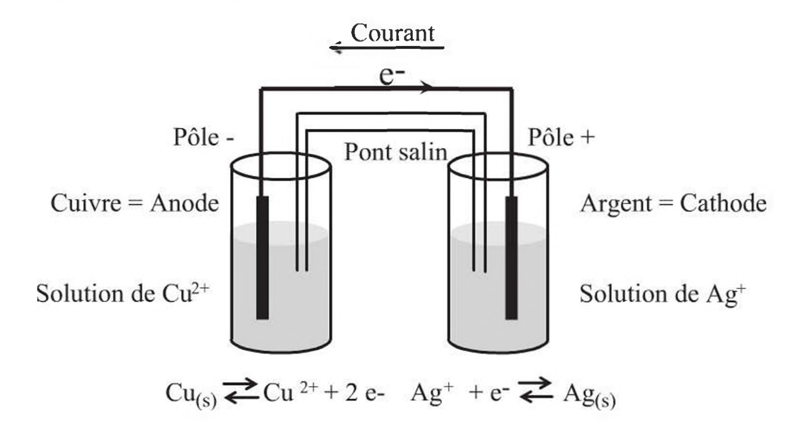
– Équation bilan : (1) × 2 – (2) $2Ag^+ + Cu_{(s)} \rightleftarrows Ag_{(s)} + Cu^{2+}$

Les réactions électrochimiques qui se produisent à chaque électrode sont :

– À l'anode (pôle négatif) : oxydation de $Cu_{(s)}$ en Cu^{2+} $Cu_{(s)} \rightleftarrows Cu^{2+} + 2e^-$

– À la cathode (pôle positif) : réduction de Ag^+ en $Ag_{(s)}$ $Ag^+ + e^- \rightleftarrows Ag_{(s)}$

Le schéma de la pile est le suivant :



Les électrons circulent du Cu vers l'Ag, du pôle – vers le pôle +. Le courant circule dans le sens opposé, c'est-à-dire du pôle + vers le pôle –.

Par définition, la force électromotrice de la pile est la différence de potentiel entre le pôle positif et le pôle négatif, soit :

f.e.m. = $E_{pôle\ positif} - E_{pôle\ négatif} = E_{cathode} - E_{anode}$

Or $E_{cathode} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{0,059}{1}\log\frac{[Ag^+]}{a_{Ag(s)}} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{0,059}{1}\log[Ag^+]_i$

Et $E_{anode} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}\log\frac{[Cu^{2+}]}{a_{Cu(s)}} = E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}\log[Cu^{2+}]_i$

Soit : $\text{f.e.m.} = E_{\text{cathode}} - E_{\text{anode}} = E^0_{Ag^+/Ag} + \frac{0,059}{1}\log[Ag^+]_i - E^0_{Cu^{2+}/Cu} - \frac{0,059}{2}\log[Cu^{2+}]_i$

$$\text{f.e.m.} = E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{1}\log[Ag^+]_i - \frac{0,059}{2}\log[Cu^{2+}]_i$$

$$\text{f.e.m.} = E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}\log[Ag^+]_i^2 - \frac{0,059}{2}\log[Cu^{2+}]_i$$

$$\text{f.e.m.} = E^0_{Ag^+/Ag} - E^0_{Cu^{2+}/Cu} + \frac{0,059}{2}\log\frac{[Ag^+]_i^2}{[Cu^{2+}]_i}$$

D'où $\text{f.e.m.} = 0,80 - 0,34 + \frac{0,059}{2}\log\frac{0,1^2}{0,2} = 0,42\text{ V}$

La f.e.m. de la pile vaut donc 0,42 V.

La f.e.m. de la pile initiale est supérieure à 0,3 V. La réaction mise en jeu entre les ions Ag^+ et le cuivre est donc quasi totale. Lorsque la pile débite, on observe une dissolution de la cathode en cuivre et un dépôt d'argent sur l'anode en argent. La pile débite jusqu'à ce que la cathode en cuivre soit totalement consommée.

7.10 L'équilibre de solubilité s'écrit :

$$Ba(NO_3)_{2\,(s)} \rightleftarrows Ba^{2+} + 2NO_3^-$$

D'après l'équilibre de solubilité dans 1 L de solution saturée de nitrate baryum dans l'eau pure, on a s mol · L^{-1} d'ions Ba^{2+} et $2s$ mol · L^{-1} d'ions NO_3^-.

Le produit de solubilité vaut par définition :

$$K_S = \frac{[Ba^{2+}]_{éq} \times [NO_3^-]_{éq}^2}{(C^0)^3} = \frac{[Ba^{2+}]_{éq} \times [NO_3^-]_{éq}^2}{(1\text{ mol} \cdot L^{-1})^3} = s \times (2s)^2 = 4s^3$$

Donc $K_S = 4 \times (0,34)^3 = 0,157$ soit $pK_s = 0,8$.

La solubilité augmente avec la température. D'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2}$, si la solubilité augmente avec la température, la constante de solubilité augmente aussi avec la température, soit $\frac{d(\ln K)}{dT} > 0$, ce qui montre donc que $\Delta_r H^0 > 0$. La solubilisation du nitrate de baryum est donc endothermique. Sa dissolution entraîne donc un refroidissement de la solution.

7.11 L'équilibre de solubilité s'écrit :

$$AgCl(s) = Ag^+ + Cl^-$$

La constante de solubilité K_s pour ce sel s'écrit par définition :

$$K_S = \frac{[Ag^+]_{éq} \times [Cl^-]_{éq}}{(C^0)^2} = \frac{[Ag^+]_{éq} \times [Cl^-]_{éq}}{(1\text{ mol} \cdot L^{-1})^2} = [Ag^+]_{éq} \times [Cl^-]_{éq}$$

Dans 1 L de solution saturée de AgCl(s) dans l'eau pure, on a s mol · L^{-1} d'ions Ag^+ et s mol · L^{-1} d'ions Cl^- :

$$[Ag^+]_{éq} = s \text{ et } [Cl^-]_{éq} = s \text{ d'où } K_s = [Ag^+]_{éq} \times [Cl^-]_{éq} = s \times s = s^2$$

Ainsi, $s = \sqrt{K_S}$ d'où : $s = \sqrt{10^{-9,80}} = 1,26 \times 10^{-5}$.

La solubilité de la solution saturée de AgCl vaut donc $1,26 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1}.

Pour obtenir la solubilité en g · L^{-1}, on multiplie la valeur précédente par la masse molaire de AgCl : s (g · L^{-1}) = s (mol · L^{-1}) × M_{AgCl} soit s (g · L^{-1}) = $1,26 \times 10^{-5} \times 143,35 = 1,0 \times 10^{-3}$ g · L^{-1}.

Nous avons l'équilibre de solubilité : $AgCl(s) \rightleftarrows Ag^+ + Cl^-$.

L'ajout de KCl, très soluble, provoque une augmentation de la concentration en ions chlorure en solution. D'après la loi de Le Chatelier, l'équilibre de solubilité se déplace de façon à s'opposer à cette augmentation. L'équilibre se déplace donc dans le sens indirect de façon à consommer l'excès d'ions chlorure, de la droite vers la gauche, correspondant à la précipitation du sel. Il s'agit de l'effet d'ion commun. La solubilité du sel s'en trouve donc diminuée.

En présence d'ions communs chlorure, la nouvelle solubilité, notée s' est plus faible que la solubilité s d'après la question ci-dessus.

Les concentrations en ions Ag^+ et Cl^- sont reliées par la constante de solubilité :

$$K_S = [Ag^+]_{éq} \times [Cl^-]_{éq} = s' \times (s' + 0,05)$$

On peut faire l'approximation que $(s' + 0,05) \approx (0,05)$ étant donné que la solubilité s' en présence d'ion commun est plus faible que la solubilité s, égalè à $1,26 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1}.

On a donc finalement : $K_s = s' \times 0,05$

D'où : $s' = K_s/0,05$ soit : $s' = 10^{-9,85}/0,05 = 2,8 \times 10^{-9}$.

La solubilité en présence d'ion commun est donc égale à $2,8 \times 10^{-9}$ mol · L^{-1} : l'effet d'ion commun a donc bien entraîné une diminution de la solubilité puisque la solubilité dans l'eau pure vaut $1,26 \times 10^{-5}$ mol · L^{-1}.

Corrigés des exercices du chapitre 8

8.1 La cinétique de disparition de A est $[A] = [A_0]e^{(-kt)}$. Nous avons aussi $t_{1/2} = \ln 2/k$. Si 0,1 % de A a disparu, nous avons :

$\frac{[A]}{[A_0]} = \frac{A_0 - 0{,}001A_0}{A_0} = 0{,}999$. D'où : $-kt_1 = \ln 0{,}999 = -1 \times 10^{-3}$. En reportant la valeur de k : $t_1 = \frac{t_{1/2}}{\ln 2} \times 10^{-3}$, soit $t_{1/2} = 693t_1$.

8.2 a) Nous avons : $k = \ln 2/t_{1/2} = 0{,}693/1\,590 = 0{,}0004358$ an^{-1}.

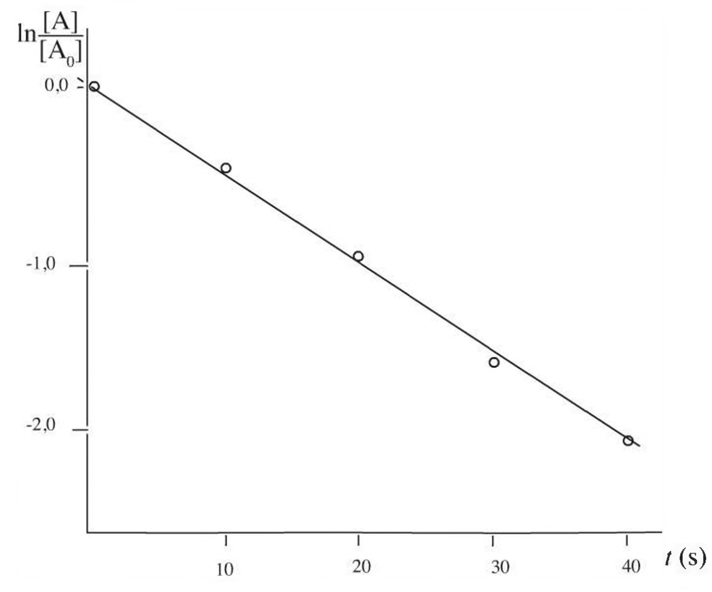
b) D'après l'expression de la cinétique de décomposition, $[A] = [A_0]\times e^{(-kt)}$. Prenant $t = 1$, il vient $[A]/[A_0] = e^{(-k)} = 0{,}99956$. Soit x la fraction de A décomposée : $[A] = [A_0] - x[A_0] = [A_0](1 - x)$. D'où : $1 - x = 0{,}99956$ et $x = 4{,}36 \times 10^{-4}$, soit en pourcentage : 0,0436 %.

8.3 Nous posons que la décomposition de 1 g de A par minute est constante dans le temps. La constante de décomposition est $k = \ln 2/t_{1/2} = 0{,}693/5\,760 = 1{,}203 \times 10^{-4}$ an^{-1}. La fraction décomposée, égale à $[A]/[A_0]$, est égale à 5/15,3 = 0,327. D'où $0{,}327 = e^{(-kt)}$ et $t = -(1/k)\ln 0{,}327$. En reportant la valeur de k : $t = -\ln 0{,}327/(1{,}203 \times 10^{-4}) = 0{,}9297 \times 10^4$ ans = environ 9 297 ans.

8.4 Nous avons : $[A] = [A_0]e^{(-kt)}$ où k est en s^{-1}, avec $[A_0] = 1{,}0$ mol · L^{-1}. Les valeurs de $\ln\frac{[A]}{[A_0]}$ sont, en fonction du temps :

t	0	10	20	30	40
ln[A]	0,000	− 0,494	− 0,994	− 1,540	− 1,966

D'où le graphe (approximatif) :



Le calcul de k peut être effectué à la main en prenant divers couples de points, par exemple : $(0 + 0{,}494)/(0 - 10) = -0{,}0494$ ou $(-0{,}494 + 1{,}966)/(10 - 40) = -0{,}049$, etc. (Ce calcul peut évidemment être effectué directement à l'aide d'une calculette).

On trouve en moyenne : $\ln\frac{[A]}{[A_0]} = -0{,}050\,t$, d'où l'expression finale $[A] = e^{(-0{,}05t)}$ (t en secondes).

8.5 a) Construisons le graphe ln[A] = f(t). Nous avons les données :

t (semaines)	0	2	5	10	15	20
ln[A]	9,210	8,839	8,262	7,191	5,991	5,136

L'équation générale est de la forme $\ln[A] = -kt + b$. Quand $t = 0$, $b = 9{,}210$. À partir des valeurs du tableau, il est aisé de déterminer la valeur moyenne de k (y compris à l'aide d'une calculette). On trouve $k \approx 0{,}206$ semaine^{-1}. Le temps de demi-vie est alors : $t_{1/2} = \ln 2/k = 0{,}693/0{,}206$ = 3,36 semaines.

b) Calcul de l'énergie d'activation selon Arrhenius. Nous avons $k = \text{Cste} \times e^{\left(-E_A/RT\right)}$ où E_A est l'énergie d'activation. Nous en tirons : $\ln k = \ln(\text{Cste}) - E_A/RT$. À deux températures, T_1 et T_2, nous avons le couple d'expressions :

$$\ln k_1 = \ln(\text{Cste}) - E_A/RT_1 \text{ et } \ln k_2 = \ln(\text{Cste}) - E_A/RT_2$$

d'où l'on déduit :

$$E_A = R\frac{T_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_2}{k_1}$$

Le rapport k_2/k_1 est égal au rapport des demi-vies associées. Prenons T_1 = 0 °C = 273 K et T_2 = 25 °C = 298 K. En reportant nous avons : $E_A = 8{,}314[((279 \times 298)/(298 - 273)) \times \ln(70/3{,}36)]$ = 82 154 J · mol^{-1}. En général, on utilise des kJ soit : E_A = 82,15 kJ · mol^{-1}.

Le rapport $R[(T_1T_2)/(T_2 - T_1)]$ a la dimension de RT soit : (J · mol^{-1} · K^{-1}) · K = J · mol^{-1}.

8.6 La température du corps est $T = 273 + 37 = 310$ K. Nous avons deux équations du genre : $k_1 = \text{Cste} \times e^{\left(-E_1/RT\right)}$ d'où nous tirons : $k_1 / k_2 = e^{\left[\left(-1/RT\right)\left(E_1 - E_2\right)\right]}$. On en déduit la relation :

$$(-1/RT)(E_1 - E_2) = \ln(k_1/k_2)$$

D'où : $\Delta E = -RT \times \ln(10\,000)$. En reportant les valeurs numériques :

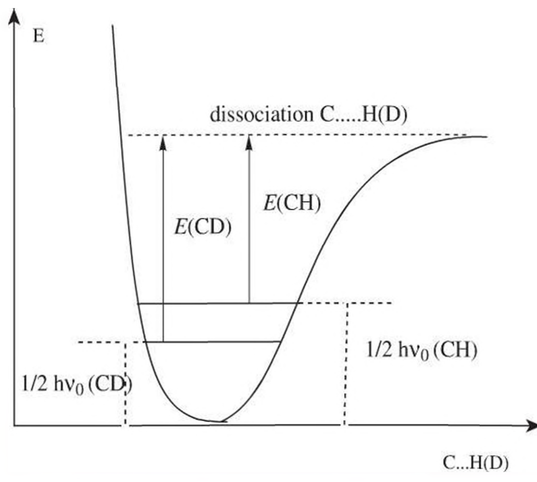
$\Delta E = -8{,}314 \times 310 \times \ln(10\,000)$, ce qui entraîne : $E_2 = E_1 + 23{,}74$ kJ · mol^{-1}.

Si E_1 et E_2 diffèrent de 23,74 kJ · mol^{-1}, la réaction ayant la plus faible énergie d'activation (A → C) sera 10 000 fois plus rapide que sa concurrente (A → B).

8.7 Le rapport $\frac{\nu(CH)}{\nu(CD)} = \sqrt{\frac{\mu(CD)}{\mu(CH)}}$. Nous avons :

$$\mu(CH) = 12 \times 1/(12 + 1) = 0{,}923 \text{ et } \mu(CD) = 12 \times 2/(12 + 2) = 1{,}714.$$

Nous en tirons : $= \frac{\nu(CH)}{\nu(CD)} = \sqrt{\frac{1{,}714}{0{,}923}} = 1{,}36$ soit $\nu(CH) = 1{,}36\ \nu(CD)$. Si nous nous reportons à l'énergie, $E = h\nu$, nous voyons que la liaison C–H est d'énergie moindre que la liaison C–D car le terme $h\nu_0$ obtenu dans la formule $\nu = \nu_0(n + 1/2)$ avec $n = 0, 1 ; 2...$ est plus grand pour C–H que pour C–D.



Il s'ensuit que l'énergie d'activation nécessaire pour rompre la liaison est plus faible pour C–H, car le niveau de départ est plus près de la limite énergétique des atomes séparés. Dans ce cas, l'effet isotopique, k_H/k_D est > 1.

8.8 a) Nous avons pour les pressions partielles : $-\mathrm{d}(P_{H_2})/\mathrm{d}t = -\mathrm{d}(P_{I_2})/\mathrm{d}t = k \times P_{H_2} \times P_{I_2}$. Posons pour simplifier $P_{H_2} = P_{I_2} = x$. Nous obtenons une équation du type $-\mathrm{d}x/\mathrm{d}t = kx^2$. En intégrant, nous avons : $1/x + C = kt$. Quand $t = 0$, $x = x_0$, d'où $1/x - 1/x_0 = kt$, soit $x = x_0/(x_0kt + 1)$. Il suffit alors de reporter les valeurs de x et x_0 en fonction des pressions partielles mesurées.

b) Posons $x = x_0/2$, nous obtenons directement : $t_{1/2} = 1/kx_0$.

8.9 Nous pouvons écrire directement : $-\mathrm{d}[A_2]/\mathrm{d}t = (1/2)\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k[A_2]$. Nous en déduisons la loi de vitesse : $[A_2] = [A_2]_0 e^{(-kt)}$ où $[A_2]_0$ est la concentration au temps 0. L'équation en fonction de [A] donne : $\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = 2k[A_2] = 2k[A_2]_0\, e^{(-kt)}$ d'où $\mathrm{d}[A] = 2k[A_2]_0 e^{(-kt)} \times \mathrm{d}t$. En intégrant, nous obtenons : $[A] = -(2k/k)[A_2]_0\, e^{(-kt)} + C$ car la primitive de $e^{(-kt)}$ est $-1/k \times e^{(-kt)} + C$.

Quand t = 0, [A] = 0, donc $C = 2[A_2]_0$. L'expression finale est donc : $[A] = 2[A_2]_0\,(1 - e^{(-kt)})$.

8.10 Pour les données précédentes nous avons :

t (s)	0	10	20	30	40	50
1/[A]	50,0	69,9	90,1	109,9	129,9	145,25

a) Si nous reportons ces valeurs sur un graphique, il est facile de vérifier que nous avons une variation du type : $1/[A] = 2t + \text{Cste}$.

b) Quand $t = 0$, Cste = 50, d'où l'équation : $1/[A] = 2t + 50$. La constante de vitesse est :

$$k = 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

8.11 a) Posons l'équation générale $v(t) = k \times (P_A)^m \times (P_{O3})^r$ où m et r sont à déterminer. Comme A est en grand excès, sa pression partielle reste sensiblement constante, et nous pouvons écrire, en prenant une nouvelle constante de vitesse apparente $k' = k \times (P_A)^m$: $v(t) = k' \times (P_{O3})^r$.

b) Si l'ordre est égal à un la courbe $\ln(1/P_{O3}) = f(t)$ doit être une droite car nous aurions : $P_{O3} = (P_{O3})_0 \times e^{(-kt)}$. Il est aisé de vérifier que ce n'est pas le cas.

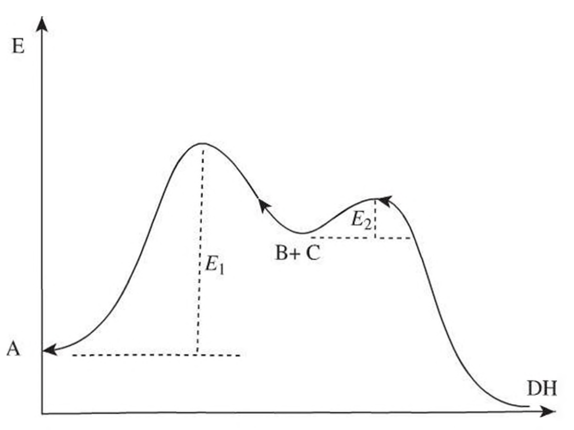
Si la réaction est d'ordre deux, nous avons une équation du type : $1/P_{O3} - 1/(P_{O3})_0 = kt$. Si nous reportons $1/P_{O3}$ en fonction de t nous obtenons une droite ascendante : la réaction est bien d'ordre deux.

8.12 À La variation de [A] est donnée par : $-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k_1[A] - k_{-1}[B]$. À l'équilibre, les concentrations sont fixes et $\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = \mathrm{d}[B]/\mathrm{d}t = 0$. De la première équation, nous tirons l'égalité : $k_1[A]_{éq} - k_{-1}[B]_{éq} = 0$, d'où $[B]_{éq}/[A]_{éq} = k_1/k_{-1} = K_{éq}$.

8.13 a) La variation de A est donnée par $-\mathrm{d}[A]/\mathrm{d}t = k_1[A]$. Il apparaît autant de B qu'il en disparaît car C est en grand excès et consomme tout le B formé. La seconde réaction est du pseudo premier ordre, d'où $-\mathrm{d}[B]/\mathrm{d}t = k_1[A] - k_2[B]$. L'apparition de D est alors $\mathrm{d}[D]/\mathrm{d}t = k_2[B]$.

b) Si $k_2 >> k_1$, les énergies d'activation des réactions sont données par : $k_i = \text{Cste} \times \exp(-E_i/RT)$. Sous forme logarithmique, nous avons : $\ln k_1 = \ln\text{Cste} - E_1/RT$ et $\ln k_2 = \ln\text{Cste} - E_2/RT$, d'où nous tirons l'équation : $\ln k_2 - \ln k_1 = -(1/RT)(E_2 - E_1)$.

Comme $k_2 >> k_1$, nous avons $\ln k_2 - \ln k_1 > 0$ donc nous avons aussi : $E_2 - E_1 < 0$ et il s'ensuit que $E_1 >> E_2$. L'étape lente est celle qui a la plus forte énergie d'activation (et de ce fait la plus faible constante de vitesse) et nous pouvons tracer le diagramme qualitatif suivant :



8.14 Pour la variation de A, nous avons $-\,d[A]/dt = k_1[A] + k_2[A]$, d'où :

$$[A] = [A]_0\exp[-(k_1 + k_2)t]$$

Pour B : $d[B]/dt = k_1[A] = k_1[A]_0\exp[-(k_1 + k_2)t]$ soit : $d[B] = k_1[A]_0\exp[-(k_1 + k_2)t]dt$. Intégrons cette équation différentielle en utilisant le résultat donné en fin d'énoncé. Nous obtenons :

$$[B] = -\frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2}e^{[-(k_1+k_2)t]} + \text{Cste}$$

Si t = 0, [B] = 0, d'où $\text{Cste} = \frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2}$, d'où, finalement :

$$[B] = -\frac{k_1[A]_0}{k_1 + k_2}\left(1 - e^{[-(k_1+k_2)t]}\right)$$

De la même façon : $[C] = -\frac{k_2[A]_0}{k_1 + k_2}\left(1 - e^{[-(k_1+k_2)t]}\right)$

8.15 **a)** L'équation de vitesse est : $-\,d[A]/dt = -\,d[B]/dt = k[A][B]$. D'où nous déduisons : $-\,d[A]/[A][B] = k\,dt$. En utilisant le résultat donné dans l'énoncé, il vient :

$$\frac{1}{[A]-[B]}\left(\ln[A] - \ln[B] + \ln \text{Cste}\right) = kt$$

Si $t = 0$, $[A] = [A]_0$ et $[B] = [B]_0$, d'où $\ln \text{Cste} = \frac{1}{[A]_0 - [B]_0}\ln\left(\frac{[B]_0}{[A]_0}\right)$. En réarrangeant l'ensemble, nous avons : $\ln([A]/[B]) + \ln([B]_0/[A]_0) = ([A]_0 - [B]_0)kt$ soit encore : $\ln([A]/[B]) = \ln([A]_0/[B]_0) + ([A]_0 - [B]_0)kt$, en tenant compte du fait que : $\ln(y/x) = -\ln(x/y)$.

b) Nous avons :

t (s)	0	10	50	100	300	500
ln([A]/[B])	1,099	1,118	1,197	1,297	1,698	2,098

Le graphe ln([A]/[B]) en fonction de t est une droite de pente moyenne 0,002 (vérifier sur le graphique ou utiliser une calculette). La constante de vitesse est donc égale à cette pente divisée par la quantité $[A]_0 - [B]_0$, soit $k = 0{,}002/0{,}2 = 0{,}01\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

8.16 a) Le catalyseur doit d'abord fixer les éléments de HCN au cours d'une addition oxydante où le Ni^0 devient formellement Ni^{II} (il change de deux degrés d'oxydation). Le cycle continue par fixation de l'alcène, puis addition de H sur l'alcène coordonné, suivi par une élimination réductrice du nitrile qui régénère le catalyseur au degré zéro d'oxydation. Le schéma suivant résume cet ensemble :

b) Le produit secondaire peut résulter du fait que lors de l'étape d'addition l'hydrogène se fixe sur le carbone terminal au lieu du carbone secondaire. Le produit obtenu est alors un nitrile secondaire du type R–CHCN–CH_3.

8.17 a) L'alcène est plan. Lors de l'addition de H_2 il présente deux faces différentes, conduisant à deux énantiomères, comme montré dans la figure (partie gauche).

b) L'étape déterminante est la fixation de l'alcène sur le catalyseur chiral. Une fois l'alcène fixé, le transfert d'hydrogène crée un centre chiral (figure, partie droite).

8.18 La figure suivante montre comment deux énantiomères peuvent être formés.

8.19 À l'équilibre, il se forme autant de complexe qu'il s'en consomme. Nous avons donc l'égalité : $d[ES]/dt = k_1[E][S] - k_{-1}[ES] - k_2[ES] = 0$. Nous en tirons :

$$[ES] = \frac{k_1[E][S]}{k_{-1} + k_2} \qquad (1)$$

En remplaçant dans (1), [E] par $[E]_0 - [ES]$, il vient : $[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2} - \frac{k_1[ES][S]}{k_{-1} + k_2}$.

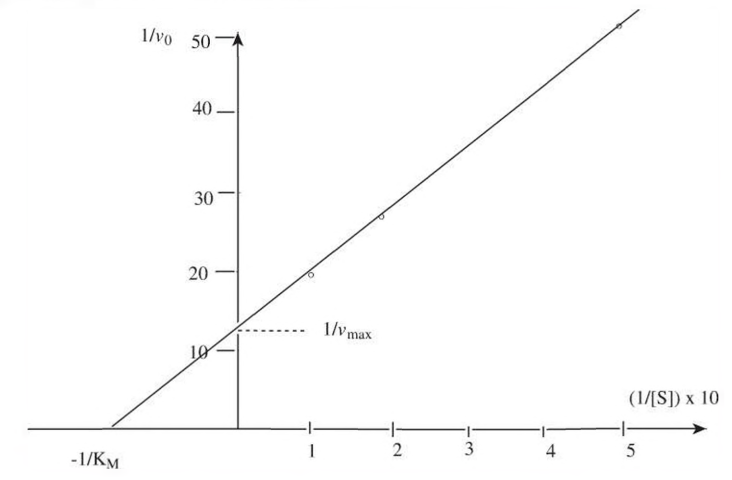
En réarrangeant les termes : $[ES]\left[1 + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2}\right] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_{-1} + k_2}$, d'où $[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]}{k_1[S] + k_{-1} + k_2}$.

En divisant par $k_1[S]$ et en introduisant K_M, nous avons : $[ES] = [E]_0/(1 + K_M/[S])$. Si nous posons : $v_0 = k_2[ES]$, nous avons : $v_0 = k_2[E]_0/(1 + K_M/[S]) = v_{max}/(1 + K_M/[S])$. Nous avons obtenu ainsi la relation de Michaelis-Menten.

8.20 La relation de Michaelis-Menten peut s'écrire : $1/v_0 = 1/v_{max} + (K_M/v_{max})(1/[S])$. À l'aide des données de l'énoncé, calculons 1/[S] et $1/v_0$:

1/[S]	0,5	0,2	0,1	0,05	0,025
$1/v_0$	52,0	28,0	20,0	16,0	14,0

Traçons le graphe de Lineweaver-Burk : $1/v_0$ en fonction de 1/[S] (dans la figure, nous avons multiplié 1/[S] par dix pour la commodité).



Écrivons $1/v_0 = a/[S] + b$. Nous trouvons (calcul ou graphique) : $a = 80,0$ et $b = 12,0$ d'où finalement : $1/v_0 = 80,0/[S] + 12,0$. D'où $1/v_{max} = 12,0$ et $K_M/v_{max} = 80,0$ et, finalement :

$$v_{max} = 0,083 \text{ mM} \cdot L^{-1} \cdot s^{-1} \text{ et } K_M = 6,64 \text{ mM} \cdot L^{-1}$$

8.21 a) La vitesse est de la forme $v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A][A] = k[A]^2$.

On en tire $\frac{d[A]}{[A]^2} = -kdt$. On en déduit directement : $-\frac{1}{[A]} = -kt + Cste$.

Quand t = 0, nous avons $Cste = -\frac{1}{[A_0]}$ d'où l'équation finale en changeant tous les signes : $\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = kt$. Les unités de k sont : $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$.

b) Il faut porter la quantité $\frac{1}{[A]}$ en ordonnées, en fonction de t. La pente de la droite obtenue est alors k et l'ordonnée à l'origine est $\frac{1}{[A_0]}$.

(Il faut remarquer que la quantité $\frac{1}{[A]}$ croît quand [A] diminue).

c) Posons l'égalité $\frac{10}{[A_0]} - \frac{1}{[A_0]} = 100\ k$ soit 9/0,1 = 100 k, d'où k = 0,9 $mol{\cdot}L^{-1}{\cdot}s^{-1}$.

8.22 a) L'état stationnaire est caractérisé par

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] \text{ (a).}$$

b) À tout moment nous avons :

$$[E] = [E]_0 - [ES] \text{ (b).}$$

c) On reporte [E] obtenu dans (b) dans (a) :

$$k_1([E]_0 - [ES])[S]_0 - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0,$$

d'où nous tirons : $[ES] = \frac{k_1[E]_0[S]_0}{k_1[S]_0 + k_{-1} + k_2}$

d) Nous avons $v = k_2\,[ES]$ soit

$$v = k_2 \frac{k_1[E]_0[S]_0}{k_1[S]_0 + k_{-1} + k_2} = \frac{k_2[E]_0[S]_0}{[S]_0 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}}$$

En utilisant les expressions $v_M = k_2\,[E]_0$ et $K_M = (k_2 + k_{-1})/k_1$ nous obtenons $v = \frac{V_M[S]_0}{K_M + [S]_0}$. Cette expression est identique à celle de Michaelis-Menten quand $K_M = K_S$ donc quand $\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = \frac{k_{-1}}{k_1}$.
Cette condition est obtenue quand $k_{-1} >> k_2$, c'est-à-dire quand le complexe enzyme/substrat se forme de façon très réversible et que le produit se forme lentement

8.23 Posons pour simplifier $P_{H_2} = P_{I_2} = x$. Nous avons $-dx/dt = kx^2$ d'où nous tirons directement : $1/P - 1/P_0 = kt$. Pour calculer $t_{1/2}$ on pose $P = P_0/2$, soit : $2/P_0 - 1/P_0 = kt_{1/2}$ d'où $t_{1/2} = 1/P_0k$. Si nous doublons P_0, nous avons $t'_{1/2} = 1/2P_0$: le temps de demi-réaction est divisé par deux quel que soit k.

8.24 a) La constante de vitesse s'exprime selon la loi d'Arrhenius : $k = A \exp(-E_A/RT)$. Écrivons directement

$$k_2 / k_1 = \exp\frac{-E_A}{R}(1/T_2 - 1/T_1) = \frac{-E_A}{R}\left[\frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}\right].$$

En remplaçant par les valeurs données :

$$k_1/k_2 = \exp[\ 63\ 000/(8{,}314 \times 300 \times 310)] = 2{,}3.$$

La vitesse est multipliée par 2,3 si nous augmentons la température de 10 K (ou 10 °C).

b) Avec les nouvelles valeurs de T :

$$k_2/k_1 = \exp[\ 63\ 000/(8{,}314 \times 473 \times 483)] = 1{,}4.$$

Nous en déduisons que la constante de vitesse est plus sensible aux variations de températures quand celles-ci sont basses.

8.25 Nous avons selon l'équation d'Arrhenius : $k = A \exp(-E_A/RT)$ d'où nous tirons :

$$k_A/k_B = \exp[(E_A - E_B)/RT].$$

a) Si t = 50 °C, T = 273 + 50 = 323 K. En remplaçant par les valeurs numériques :

$$k_A/k_B = \exp[(200\ 000 - 205\ 000)/(8{,}314 \times 323) = 6{,}4.$$

b) Pour t = 100 °C, T = 373 K, le rapport est :

$$k_A/k_B = \exp[(200\ 000 - 205\ 000)/(8{,}314 \times 373) = 5{,}0.$$

Nous voyons que la sélectivité est plus grande à basse température.

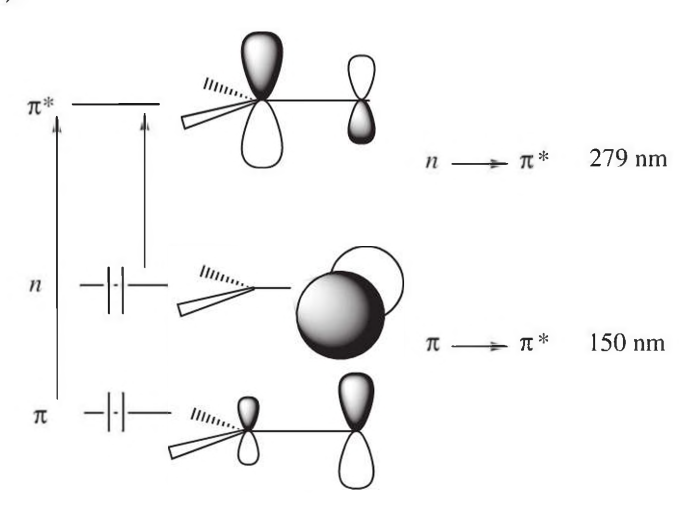
Corrigé des exercices du chapitre 9

9.1 Nous n'avons pas de bande large ou étroite typique du groupe OH dans la région 3 300-3 600 cm^{-1}. La bande fine et intense vers 1 700 cm^{-1} est typique d'une fonction cétone, c'est donc sous la forme **1** que se trouve le composé examiné.

9.2 **a)** La bande du vibrateur C–OH en solution très diluée est fine, elle n'est par perturbée par la formation de liaisons hydrogène entre plusieurs molécules. Quand on opère avec une solution concentrée, de nombreuses liaisons hydrogène se forment, conduisant à des dimères, trimères et même au-delà. Le vibrateur C–OH est affaibli et la fréquence diminue. Cet effet porte le nom d'effet **bathochrome**.

b) La fréquence du vibrateur est de la forme $\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ où k est la constante de force du vibrateur et μ sa masse réduite. Si des liaisons hydrogène se forment, la force de rappel diminue car l'oxygène est moins lié au carbone et l'hydrogène moins lié à l'oxygène. De plus, la masse réduite augmente car la taille du groupe OH augmente sous l'effet de ses voisins : les deux facteurs jouent dans le même sens, la fréquence (donc le nombre d'onde) diminuent.

9.3 **a)** Les deux OM occupées de plus haute énergie d'une fonction cétone sont, par ordre croissant, l'OM π du carbonyle, puis l'OM d'une paire libre du CO (pratiquement non liante) que l'on écrit *n* (figure).



L'absorption de plus basse énergie à 279 nm, (la plus grande longueur d'onde), correspond à un électron de la paire libre excitée vers l'OM vide π* : on l'écrit $n \rightarrow \pi^*$. L'absorption de haute énergie (à 150 nm) résulte de l'excitation d'un électron de l'OM occupée π vers l'OM vide π* : $\pi \rightarrow \pi^*$. Les deux types d'excitation sont indépendants.

b) L'OM π est peu accessible à la solvatation de la fonction C=O, l'excitation du type $\pi \rightarrow \pi^*$ est peu perturbée par solvatation. Ce n'est pas le cas de l'OM de type *n* de la paire libre qui est affectée par la solvatation : la longueur d'onde d'absorption va donc se déplacer en fonction de la concentration du solvant associant.

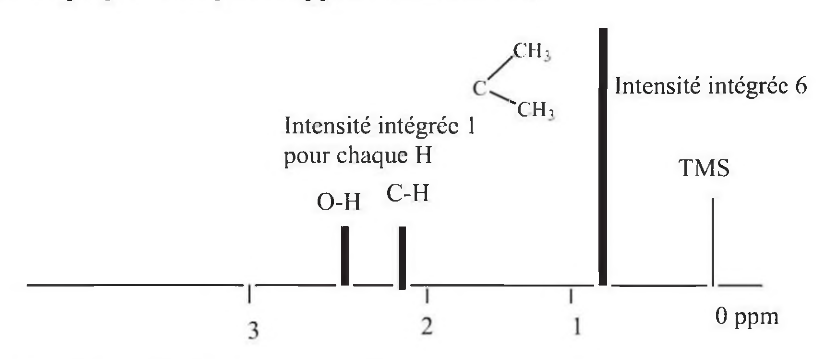
9.4 L'hexane n'est pratiquement pas accroché par la phase stationnaire et sort donc en premier. Dans le tertiobutanol la fonction polaire OH est très encombrée, l'hydrogène est peu acide, ce composé est peu retenu par la phase de type basique. Le pic correspondant est fin. Dans l'éthanol, la fonction OH porte un hydrogène dégagé, relativement acide : ce composé interagit fortement avec la phase stationnaire, il est élué difficilement : le pic correspondant est plus étalé.

9.5 Parce que les composés étudiés ont une grande masse et ne peuvent être analysés en phase vapeur. De plus, la haute température (> 50 °C) des injecteurs et des colonnes les détruirait.

9.6 **a)** Nous avons trois types de protons. Un hydrogène acide vient du groupe OH, un hydrogène légèrement acide est attaché à la triple liaison et six atomes d'hydrogène neutres se trouvent sur les deux CH_3.

b) Les atomes d'hydrogène du CH_3 sont attendus autour de 1 ppm, l'hydrogène acétylénique entre 2 et 3 ppm et le H du OH entre 3 et 5 ppm.

c) Nous pouvons proposer le spectre approximatif suivant :



N.B. : le spectre réel a effectivement cette allure.

9.7 Il faut un système qui sépare les entités cationiques obtenues par protonation partielle des bases (se dirigeant vers la cathode, pôle négatif). Le support le plus approprié est un gel (type agarose ou polyacrylamide).

9.8 Nous savons déjà que l'un des ligands est CO. En utilisant la classification périodique, il est possible de déterminer le pic M = 103 qui est la masse molaire du rhodium : R = Rh. Les deux pics situés à M = 35 et 37 sont typiques de l'élément Cl avec ses deux isotopes ^{35}Cl (75,4 %) et ^{37}Cl (24,6 %). Nous avons donc à ce stade : R = Rh, L_1 = CO, L_2 = Cl. Il reste à caractériser L_3. Dans les produits de décomposition de ce motif le pic M = 31 est celui de l'élément P (phosphore). Il s'agit donc d'un motif du type PX_n. En utilisant la RMN, nous savons que X est du type C_6H_5 (masse 77). Pour arriver à une masse M = 262, dans $P(C_6H_5)_n$ il faut prendre n = 3. Nous arrivons donc à la formule $L_3 = P(C_6H_5)_3$ dont la masse est 262 (31 + 3 × 77). Pour parvenir à une masse globale M = 691, il nous faut essayer plusieurs stœchiométries possibles des ligands. Il est aisé de vérifier que la solution la plus simple consiste à prendre pour formule Rh–Cl–CO $(P(C_6H_5)_3)_2$.ce qui donne en regroupant les masses déjà obtenues :

$$M \text{ totale} = 103 + 36 + 28 + 2 \times 262 = 691.$$

(Pour simplifier, nous avons pris 36 pour masse moyenne du chlore).

9.9 À basse température, en RMN du ^{13}C les CO donnent des pics fins. Les trois CO équatoriaux de la bipyramide à base trigonale sont identiques, et les deux CO axiaux sont dans un environnent différent. Nous avons donc deux pics intégrant comme 2 et 3. La structure est instable, quand la température augmente, les CO s'échangent rapidement selon plusieurs mécanismes. Si les réarrangements sont plus rapides que le temps d'analyse de la RMN, on n'observe alors qu'une position moyenne, tout se passe comme si les cinq CO devenaient équivalents.

9.10 Le nombre d'onde σ, mesuré en cm^{-1} est égal à 1/λ (λ longueur d'onde, mesurée en cm). Nous avons donc

$$\lambda = 1/\sigma, \text{ soit } \lambda = ½\,143 = 4{,}67 \times 10^{-4} \text{ cm}.$$

1 nm = 10^{-9} m, 1 cm = 10^{-2} m = 10^7 nm. Il s'ensuit que

$$\lambda = 4{,}67 \times 10^{-4} \text{ cm} = 4{,}67 \times 10^{-4} \times 10^7 = 4{,}67 \times 10^{-3} \text{ nm, soit } 4\,670 \text{ nm}.$$

Nous obtenons la fréquence ν = c/λ. Nous avons c = 3 × 10^5 km·s^{-1} = 3 × 10^{10} cm·s^{-1}.

D'où

$$n = 3 \times 10^{10}/(4{,}67 \times 10^{-4}) = 0{,}64 \times 10^{14}\ s^{-1} = 6{,}4 \times 10^{13}\ s^{-1}.$$

Nous avons 1 téra hertz = 1 THz = 10^{12} Hz = 10^{12} s^{-1}, donc ν = 64 THz.

Remarque : nous avons également $\nu = s \cdot c$ ce qui donne directement

$$\nu = 2\ 143 \times 3 \times 10^{10} = 6{,}4 \times 10^{13}\ s^{-1} = 64\ THz.$$

Pour σ = 1 900 cm^{-1} nous obtenons

$$n = 1\ 900 \times 3 \times 10^{10} = 5\ 700 \times 10^{10} = 57 \times 10^{12}\ s^{-1} = 57\ THz.$$

Index

D

E

F

G

H

I

K

L

M

N

O

P

Q

R

S

T

U

V